

(13)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-017394

(43)Date of publication of application : 20.01.1998

(51)Int.Cl.

C30B 29/22
C30B 25/18
C30B 29/32
G11B 9/00
H01B 3/00

(21)Application number : 08-186625

(71)Applicant : TDK CORP

(22)Date of filing : 26.06.1996

(72)Inventor : YANO YOSHIHIKO
NOGUCHI TAKAO

(54) PRODUCTION OF FILM STRUCTURE, ELECTRONIC DEVICE, RECORDING MEDIUM AND FERROELECTRIC THIN FILM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a film structure with a ferroelectric thin film having a relatively low dielectric constant, high residual polarization and low polarization reversal voltage and less liable to deterioration even after repeated polarization reversal by using a PbTiO₃-base compsn. contg. a specified rare earth element.

SOLUTION: This ferroelectric thin film formed on a substrate contains R1 (R1 is one or more among Pr, Nd, Eu, Tb, Dy, Ho, Yb, Y, Sm, Gd and Er or these elements and La), Pb, Ti and O and has a perovskite type crystal structure and single (001) orientation or (001) orientation and (100) orientation. The atomic ratio of (Pb+R1) to Ti is 0.8-1.3 and that of Pb to (Pb+R1) is 0.5-0.99. This thin film is obtd. by carrying out vapor deposition using at least lead oxide and TiO_x (1 ≤ x ≤ 1.9) as evaporating sources while introducing oxidizing gas into a reaction chamber when a ferroelectric thin film made of oxide contg. at least Pb and Ti is formed on a substrate by a multiple vapor deposition method.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.02.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3193302

[Date of registration] 25.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-17394

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 3 0 B 29/22			C 3 0 B 29/22	Z
25/18			25/18	
29/32			29/32	D
G 1 1 B 9/00		9075-5D	G 1 1 B 9/00	
H 0 1 B 3/00			H 0 1 B 3/00	F
審査請求 未請求 請求項の数18 F D (全 23 頁)				

(21) 出願番号 特願平8-186625

(22) 出願日 平成8年(1996) 6月26日

(71) 出願人 000003067

ティーディーケイ株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72) 発明者 矢野 義彦

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(72) 発明者 野口 隆男

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石井 陽一

(54) 【発明の名称】 膜構造体、電子デバイス、記録媒体および強誘電体薄膜の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 誘電率が比較的低く、残留分極が大きく、分極反転電圧が低く、分極反転を繰り返しても劣化の少ない強誘電体薄膜を実現する。また、組成が一定で結晶性の高い鉛系強誘電体薄膜を製造できる方法を提供する。

【解決手段】 所定の希土類元素 R_n 、Pb、TiならびにOを含有し、原子比率が $(Pb + R_n) / Ti = 0.8 \sim 1.3$ 、 $Pb / (Pb + R_n) = 0.5 \sim 0.99$ の範囲にあり、ペロブスカイト構造であり、(001)単一配向であるか、(001)配向と(100)配向とが混在したものである強誘電体薄膜。この強誘電体薄膜は、Si(100)基板上に形成することが可能である。少なくともPbおよびTiを含む酸化物からなる強誘電体薄膜を多元蒸着法により形成するに際し、蒸発源として少なくとも酸化鉛および TiO_x ($1 \leq x \leq 1.9$)を用い、酸化性ガスを蒸着反応室内に導入しながら蒸着を行う。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板と、この基板上に形成された強誘電体薄膜とを有する膜構造体であって、

強誘電体薄膜が、 R_1 (R_1 は、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、GdおよびErから選択された少なくとも1種の希土類元素)、Pb、TiならびにOを含有し、原子比率が

$$(Pb + R_1) / Ti = 0.8 \sim 1.3、$$

$$Pb / (Pb + R_1) = 0.5 \sim 0.99$$

の範囲にあり、ペロブスカイト型結晶構造を有し、(001)単一配向であるか、(001)配向と(100)配向とが混在したものである膜構造体。

【請求項2】 Si(100)面を表面に有する基板の前記表面側に強誘電体薄膜が形成されている請求項1の膜構造体。

【請求項3】 基板と、この基板上に形成された強誘電体薄膜とを有する膜構造体であって、基板の強誘電体薄膜側の表面がSi(100)面を有し、

強誘電体薄膜が、 R_2 (R_2 は、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、Gd、ErおよびLaから選択された少なくとも1種の希土類元素)、Pb、TiならびにOを含有し、原子比率が

$$(Pb + R_2) / Ti = 0.8 \sim 1.3、$$

$$Pb / (Pb + R_2) = 0.5 \sim 0.99$$

の範囲にあり、ペロブスカイト型結晶構造を有し、(001)単一配向であるか、(001)配向と(100)配向とが混在したものである膜構造体。

【請求項4】 基板と強誘電体薄膜との間に絶縁性下地薄膜を有し、この絶縁性下地薄膜が、ペロブスカイト結晶構造を有し、正方晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である請求項1～3のいずれかの膜構造体。

【請求項5】 基板と強誘電体薄膜との間に中間薄膜を有し、この中間薄膜が酸化ジルコニウム系薄膜を含み、この酸化ジルコニウム系薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、正方晶または単斜晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である請求項1～3の膜構造体。

【請求項6】 中間薄膜が希土類酸化物系薄膜を含み、この希土類酸化物系薄膜が酸化ジルコニウム系薄膜と強誘電体薄膜との間に存在し、この希土類酸化物系薄膜が、希土類元素(ScおよびYを含む)の酸化物を主成分とし、正方晶または単斜晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である請求項5の膜構造体。

【請求項7】 中間薄膜と強誘電体薄膜との間に絶縁性下地薄膜を有し、この絶縁性下地薄膜が、ペロブスカイ

ト結晶構造を有し、正方晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である請求項5または6の膜構造体。

【請求項8】 強誘電体薄膜に接して導電性下地薄膜を有し、この導電性下地薄膜が、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuの少なくとも1種から構成された導電性金属薄膜および／またはInを含む酸化物もしくはペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物で構成された導電性酸化物薄膜であり、正方晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である請求項1～7のいずれかの膜構造体。

【請求項9】 強誘電体薄膜表面の少なくとも80%の領域において、基準長さ500nmでの十点平均粗さRzが10nm以下である請求項1～8のいずれかの膜構造体。

【請求項10】 強誘電体薄膜中のTiの60原子%以下がZr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種で置換されている請求項1～9のいずれかの膜構造体。

【請求項11】 請求項1～10のいずれかの膜構造体を有する電子デバイス。

【請求項12】 請求項1～10のいずれかの膜構造体を有する記録媒体。

【請求項13】 少なくともPbおよびTiを含む酸化物からなる強誘電体薄膜を多元蒸着法により基板上に形成するに際し、蒸発源として少なくとも酸化鉛および TiO_x ($1 \leq x \leq 1.9$)を用い、酸化性ガスを蒸着反応室内に導入しながら蒸着を行う強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項14】 蒸発源から供給される元素の原子比を $Pb/Ti = E(Pb/Ti)$ とし、

形成された強誘電体薄膜中の原子比を

$$Pb/Ti = F(Pb/Ti)、$$

としたとき、

$$E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 1.5 \sim 3.5$$

となる請求項13の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項15】 酸化性ガスとして少なくとも一部がラジカル化した酸素を用いる請求項13または14の強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項16】 基板の温度を500～700℃として蒸着を行う請求項13～15のいずれかの強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項17】 Zr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種を含有する強誘電体薄膜が形成される請求項13～16のいずれかの強誘電体薄膜の製造方法。

【請求項18】 請求項1～10のいずれかの膜構造体の製造に適用される請求項13～17のいずれかの強誘電体薄膜の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、強誘電体薄膜を含む膜構造体と、この膜構造体を備えた電子デバイスと、この膜構造体を利用した記録媒体と、強誘電体薄膜を多層蒸着法により製造する方法とに関する。前記膜構造体は、強誘電体を半導体素子に組み込んだ不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチ、OEIC（光・電子集積回路：opto-electronic integrated circuits）等の各種電子デバイス、あるいは、AFM（原子間力顕微鏡）プローブ等により強誘電体を分極反転させて情報を記録する記録媒体などに適用されるものである。

【0002】

【従来の技術】半導体結晶基板であるSi基板上に、誘電体薄膜を形成、集積化した電子デバイスが考案されている。半導体と誘電体とを組み合わせることにより、集積度のさらに高いLSI、SOI技術による誘電体分離LSIが検討されている。また、誘電体の一種である強誘電体は、分極反転現象を利用することにより不揮発性メモリに適用でき、また、赤外線センサ、光変調器および光スイッチOEIC等が構成可能であるため、特に強誘電体薄膜材料の検討は、精力的に進められている。また、強誘電体薄膜は、AFMプローブ等による分極反転を利用して情報を記録する記録媒体への適用も検討されている。強誘電体の分極反転を利用した不揮発性メモリや記録媒体では、強誘電体薄膜材料として、残留分極値が大きく、記録、読み出しの繰り返しに耐えるものが必要となる。

【0003】不揮発性メモリの1種として、FETのゲートに強誘電体を用いた構造のメモリが考案されているが、電子情報通信学会発行信学技報、SDM93-136、ICD93-130、(1993-11)、53ページに述べられているように、ゲートに強誘電体を用いるメモリは、作製上の問題、強誘電体薄膜の物性の問題など解決すべき点が多々あり実用化には至っていない。このタイプのメモリでは、メモリセルを金属-強誘電体-半導体(MFS)構造とすることが理想的であるが実現が難しいため、一般に金属-強誘電体-絶縁体-半導体(MFIS)構造あるいは金属-強誘電体-金属-絶縁体-半導体(MFMIS)構造とする。これらの構造において、強誘電体を分極反転させてメモリ動作をさせるためには、強誘電体に十分な強度の電界をかけなければならない。MFIS構造およびMFMIS構造では、強誘電体と絶縁体とがコンデンサの直列接続と等価となるため、強誘電体に十分電界をかけるためには、強誘電体の誘電率を下げ絶縁体の誘電率を上げる工夫が必要となる。

【0004】現在、強誘電体薄膜の材料として、PbTiO₃、PZT(PbZrO₃-PbTiO₃系)、PLZT(La₂O₃が添加されたPbZrO₃-PbTiO₃系)などの鉛系酸化物およびBi₂Ti₂NbO₉などのBi系酸化物が優れた分極特性を示すことで検討されている。

【0005】しかし、PZTやPLZTは、薄膜化すると誘電率が1000程度と高くなるため、上記したMFIS構造やMFMIS構造における強誘電体薄膜として用いた場合、十分な電圧を印加することが難しい。

【0006】一方、PbTiO₃は、バルクでの誘電率が室温で100程度以下と小さく、また、自発分極がバルク結晶の理論値で80μC/cm²と他の組成の材料と比べ驚異的に大きな値を示し、また、キュリー点が500℃と高い。すなわち、メモリ用途の強誘電体材料として考える場合、最も理想的な値がデータ集に記載されている。また、PbTiO₃は、薄膜化した場合でも誘電率が500程度と低い。しかし、PbTiO₃を薄膜化して電子デバイスとする研究開発を進めた結果、様々な問題点が明らかになってきた。第一に、分極反転をする電圧Ecが85KV/cmと高すぎることで、第二に、結晶欠陥や半導体化などにより薄膜にリークが生じること、第三に、分極反転による疲労特性、すなわち繰り返し特性が悪く、1000回程度で劣化してしまうこと、である。

【0007】上記した鉛系酸化物やBi系酸化物の薄膜材料では、強誘電体特性を得るため結晶化させる必要がある。結晶化させるために、薄膜形成中の温度を600℃以上に加熱する方法や成膜後に600℃以上でアニールする方法がJpn. J. Appl. Phys. 31, (1992)3029, Jpn. J. Appl. Phys. 33, (1994)5244、およびMat. Res. Soc. Sympo. Proc. 243, (1993)473などに記載されている。しかし、PbおよびBiは、金属および酸化物のいずれにおいても蒸気圧が高く、高温の熱処理において蒸発して組成ずれを起こすため、組成制御に難点がある。

【0008】一般に、強誘電体材料として最適なデバイス特性およびその再現性を確保するためには、単結晶を用いることが望ましい。多結晶体では粒界による物理量の攪乱のため、良好なデバイス特性を得ることが難しい。このことは薄膜材料についても同様で、できるだけ完全な単結晶に近い強誘電体エピタキシャル膜が望まれている。上記したMFIS構造またはMFMIS構造の不揮発性メモリにおける強誘電体薄膜についても同様で、できるだけ完全な単結晶に近い誘電体エピタキシャル膜であることが望まれている。また、AFMやSTMなどのプローブを用いて記録を行う媒体（通常、MFIS構造またはMFMIS構造）においても、できるだけ完全な単結晶に近い強誘電体エピタキシャル膜を用いると高密度なビットの書き込みが可能となるため、その実現が望まれている。強誘電体エピタキシャル膜をMFIS構造やMFMIS構造で実現するためには、金属薄膜および強誘電体薄膜を半導体基板であるSi基板上にエピタキシャル成長させる必要があるが、現在のところま

だ実現されていない。

【0009】これまで鉛系の強誘電体材料では、組成ずれがなく、より単結晶に近い薄膜は半導体基板上で得られていない。また、鉛系の強誘電体材料は、基板となるSiとの反応性も高く、Si基板へのPbの拡散により、Si基板内に作製した集積回路特性に重大な影響を与えてしまう。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述した問題点を克服するためになされたものである。本発明の目的は、誘電率が比較的低く、残留分極が大きく、分極反転電圧が低く、分極反転を繰り返しても劣化の少ない強誘電体薄膜を有する膜構造体を提供することである。また、本発明の他の目的は、これまでは不可能であった、組成が一定で結晶性の高い鉛系強誘電体薄膜を製造できる方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】上記目的は、下記(1)～(18)のいずれかの構成により達成される。

(1) 基板と、この基板上に形成された強誘電体薄膜とを有する膜構造体であって、強誘電体薄膜が、 R_1 (R_1 は、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、GdおよびErから選択された少なくとも1種の希土類元素)、Pb、TiならびにOを含有し、原子比率が

$$(Pb + R_1) / Ti = 0.8 \sim 1.3, \\ Pb / (Pb + R_1) = 0.5 \sim 0.99$$

の範囲にあり、ペロブスカイト型結晶構造を有し、(001)単一配向であるか、(001)配向と(100)配向とが混在したものである膜構造体。

(2) Si(100)面を表面に有する基板の前記表面側に強誘電体薄膜が形成されている上記(1)の膜構造体。

(3) 基板と、この基板上に形成された強誘電体薄膜とを有する膜構造体であって、基板の強誘電体薄膜側の表面がSi(100)面を有し、強誘電体薄膜が、 R_2 (R_2 は、Pr、Nd、Eu、Tb、Dy、Ho、Yb、Y、Sm、Gd、ErおよびLaから選択された少なくとも1種の希土類元素)、Pb、TiならびにOを含有し、原子比率が

$$(Pb + R_2) / Ti = 0.8 \sim 1.3, \\ Pb / (Pb + R_2) = 0.5 \sim 0.99$$

の範囲にあり、ペロブスカイト型結晶構造を有し、(001)単一配向であるか、(001)配向と(100)配向とが混在したものである膜構造体。

(4) 基板と強誘電体薄膜との間に絶縁性下地薄膜を有し、この絶縁性下地薄膜が、ペロブスカイト結晶構造を有し、正方晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である上記

(1)～(3)のいずれかの膜構造体。

(5) 基板と強誘電体薄膜との間に中間薄膜を有し、この中間薄膜が酸化ジルコニウム系薄膜を含み、この酸化ジルコニウム系薄膜が、酸化ジルコニウムまたは希土類元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウムを主成分とし、正方晶または単斜晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である上記(1)～(3)の膜構造体。

(6) 中間薄膜が希土類酸化物系薄膜を含み、この希土類酸化物系薄膜が酸化ジルコニウム系薄膜と強誘電体薄膜との間に存在し、この希土類酸化物系薄膜が、希土類元素(ScおよびYを含む)の酸化物を主成分とし、正方晶または単斜晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である上記(5)の膜構造体。

(7) 中間薄膜と強誘電体薄膜との間に絶縁性下地薄膜を有し、この絶縁性下地薄膜が、ペロブスカイト結晶構造を有し、正方晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である上記(5)または(6)の膜構造体。

(8) 強誘電体薄膜に接して導電性下地薄膜を有し、この導電性下地薄膜が、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuの少なくとも1種から構成された導電性金属薄膜および/またはInを含む酸化物もしくはペロブスカイト型結晶構造を有する酸化物で構成された導電性酸化物薄膜であり、正方晶であるときは(001)単一配向であり、立方晶であるときは(100)単一配向である上記(1)～(7)のいずれかの膜構造体。

(9) 強誘電体薄膜表面の少なくとも80%の領域において、基準長さ500nmでの十点平均粗さ R_z が10nm以下である上記(1)～(8)のいずれかの膜構造体。

(10) 強誘電体薄膜中のTiの60原子%以下がZr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種で置換されている上記(1)～(9)のいずれかの膜構造体。

(11) 上記(1)～(10)のいずれかの膜構造体を有する電子デバイス。

(12) 上記(1)～(10)のいずれかの膜構造体を有する記録媒体。

(13) 少なくともPbおよびTiを含む酸化物からなる強誘電体薄膜を多元蒸着法により基板上に形成するに際し、蒸発源として少なくとも酸化鉛および TiO_x

($1 \leq x \leq 1.9$)を用い、酸化性ガスを蒸着反応室内に導入しながら蒸着を行う強誘電体薄膜の製造方法。

(14) 蒸発源から供給される元素の原子比を

$$Pb / Ti = E (Pb/Ti), \\ \text{とし、形成された強誘電体薄膜中の原子比を} \\ Pb / Ti = F (Pb/Ti), \\ \text{としたとき、}$$

$$E (Pb/Ti) / F (Pb/Ti) = 1.5 \sim 3.5$$

となる上記(13)の強誘電体薄膜の製造方法。

(15) 酸化性ガスとして少なくとも一部がラジカル化した酸素を用いる上記(13)または(14)の強誘電体薄膜の製造方法。

(16) 基板の温度を500～700℃として蒸着を行う上記(13)～(15)のいずれかの強誘電体薄膜の製造方法。

(17) Zr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種を含有する強誘電体薄膜が形成される上記(13)～(16)のいずれかの強誘電体薄膜の製造方法。

(18) 上記(1)～(10)のいずれかの膜構造体の製造に適用される上記(13)～(17)のいずれかの強誘電体薄膜の製造方法。

【0012】

【発明の作用】本発明では、強誘電体薄膜の組成として、 $PbTiO_3$ 系組成に所定の希土類元素を添加したものをを用いる。 $PbTiO_3$ は、自発分極、誘電率、キュリー点がメモリに好適であるが、分極反転をする電圧 E_c が高すぎること、薄膜にリークが生じること、分極反転による疲労特性が悪いこと、などの問題点がある。以上の問題点を本発明では解決した。

【0013】本発明では、希土類元素を所定比率で $PbTiO_3$ に添加することにより、 E_c を低下させ、しかも、それに伴う残留分極値 P_r の減少を抑えることを可能にした。また、本発明者らは半導体化を生じさせにくい希土類元素を詳細に調べ、リークの少ない強誘電体薄膜を実現した。同時に、添加する希土類元素の種類と量が、分極反転の疲労特性に影響していることをつきとめ、繰り返し特性の優れた強誘電体薄膜を実現した。

【0014】具体的には、本発明では強誘電体薄膜として、 Pb 、 Ti および O を含有し、さらに、第一の態様では上記 R_1 、第二の態様では上記 R_2 を含有するものをを用いる。第二の態様では、第一の態様に対し希土類元素の選択肢として La が増えている。

【0015】第一の態様における強誘電体薄膜は、(001)単一配向であるか、(001)配向と(100)配向とが混在したものである。このような配向を有するため、強誘電体薄膜としての特性が良好となり、特にリークが少なくなる。

【0016】なお、特開平7-94608号公報には、 Pb および Ti を含む酸化物強誘電体材料に、第一の態様と同様に Sc 、 Y 、ランタノイド等を添加することが記載されている。同公報の実施例では、 $Si(110)$ 基板上にスパッタにより強誘電体薄膜を形成している。スパッタターゲットには、 Y_2O_3 を含む $PbTiO_3$ を用いている。同公報では、このような方法により強誘電体薄膜を形成しているため、第一の態様における上記配向は実現せず、多結晶膜に近い状態になっていると考えられる。結晶性が悪いと、残留分極値が小さくなってしまふ。同公報の実施例では、分極反転による疲

労、すなわち、分極反転の繰り返しによる残留分極値の減少が抑えられることを効果としている。しかし、同公報において分極反転による疲労が小さくなるのは、残留分極値が小さいために分極反転により生じる応力が小さくなったことに起因すると考えられる。残留分極値が小さい場合、上記疲労が抑えられたとしても実用的とはいえない。

【0017】また、第一の態様で用いる Sm または Gd を添加したチタン酸鉛系の強誘電体材料は、特開平7-202039号公報に記載されている。同公報では、窒化チタン層と白金層とを積層した上に強誘電体層を形成している。強誘電体層の形成方法としては、スパッタ法、CVD法、ゾル・ゲル法、レーザーアブレーション法が挙げられており、具体例としてゾル・ゲル法が説明されている。同公報記載の多層構造および形成方法を用いた場合、第一の態様における上記配向の強誘電体薄膜を形成することはできず、当然、第一の態様における効果も実現しない。

【0018】また、第一の態様で用いる Er を添加したチタン酸ジルコン酸鉛系の強誘電体材料は、特開平7-73732号公報に記載されている。しかし、同公報では、強誘電体薄膜の形成方法としてゾル・ゲル法が挙げられている。ゾル・ゲル法では、第一の態様における上記配向の強誘電体薄膜を形成することはできず、当然、第一の態様における効果も実現しない。

【0019】第二の態様では、強誘電体薄膜が形成される基板として、強誘電体薄膜側の表面が $Si(100)$ 面を有するものをを用いる。本発明者らの実験によれば、

(Pb, La) TiO_3 薄膜は、 $Si(100)$ 基板上に形成した場合にはリークがなく、また、分極反転電圧 E_c が低くなるが、例えば $MgO(100)$ 基板上に形成した場合には、リークが多く、 E_c が高くなってしまふ。このため、第二の態様では $Si(100)$ 基板を用いる。また、 Si 基板には、後述するようなメリットもある。

【0020】第二の態様で用いる La を添加したチタン酸鉛系やチタン酸ジルコン酸鉛系の強誘電体薄膜は、特開昭59-138004号公報、同60-172103号公報、同62-252005号公報、同62-252006号公報、同4-199745号公報、特公平3-35249号公報などに記載されている。

【0021】これらの公報に記載された強誘電体薄膜のなかには、(001)配向と(100)配向とが混在したものもあるが、第二の態様のように $Si(100)$ 基板上にこのような配向膜を形成し得たものではなく、すべて $MgO(100)$ 基板を用いている。 $MgO(100)$ 基板を用いると比較的に上記配向が達成できるが、 MgO は Si よりも熱膨張係数が大きいので、形成後に室温まで冷却される際に強誘電体薄膜に大きな応力が生じ、これによりリークが著しく多くなってしまふ。

なお、MgO(100)基板を用いた場合に比較的簡単に上記配向が達成できるのは、基板が大きく収縮するために、強誘電体薄膜の結晶格子が基板面に垂直な方向に伸びやすく、このため、見掛け上、基板面に垂直にc軸が配向しているように観察されるからだと考えられる。実際、MgO基板上に厚さ300nm程度の強誘電体薄膜を形成してその特性を測定すると、X線回折などから推定される配向度に比べ、著しく低い特性しか得られず、特にリークが著しく多い。これは、MgO基板の収縮により、強誘電体薄膜中に大量の残留応力が蓄積されることが原因と推定される。

【0022】上記公報のうち特開平4-199745号公報では、第2図のX線回折図に示されるように、La添加チタン酸鉛薄膜をSi(100)基板上に形成している。しかし、第2図から明らかなように、この薄膜では(100)、(110)、(111)の各面によるピークしか認められず、(001)配向とはなっていない。従来、Si(100)基板上に(001)配向のLa添加チタン酸鉛薄膜を形成できたものはなかったが、このことは同公報の記載からも明らかである。

【0023】Pb系の誘電体材料を薄膜化する場合、Pbの蒸気圧が他の元素と比較して高いので組成ずれを起こしやすく、Pb量の制御が難しい。これまでPb系の強誘電体材料では、組成ずれがなく、より単結晶に近い薄膜は半導体基板上で得られていない。本発明では、このPbの特性を逆に利用し、多元蒸着法の最適条件を見いだした。この条件では、Pbが過不足なく、自己整合的にペロブスカイト結晶に取り込まれ、目的とする強誘電体結晶が得られる。したがって、本発明の製造方法によれば、結晶性の高いPb系強誘電体薄膜が得られ、このため、優れた強誘電特性が実現する。さらに、Si基板上においてもエピタキシャル成長が可能となり、電子デバイス応用上極めて効果的である。またPbTiO₃を組成の基本としているため誘電率が比較的低くなるので、FETのゲートに強誘電体を用いた構造のメモリ応用に適する。とくにMFIS構造、MFMS構造を応用したメモリ用として最適な薄膜が得られる。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明の膜構造体は、基板と、この基板上に形成された強誘電体薄膜とを少なくとも有する。基板と強誘電体薄膜との間には、中間薄膜または絶縁性下地薄膜が設けられることが好ましく、基板、中間薄膜、絶縁性下地薄膜、強誘電体薄膜の順で積層されていることがより好ましい。また、導電性下地薄膜を設ける場合、導電性下地薄膜は強誘電体薄膜と接して設けられる。この場合、基板と導電性下地薄膜との間には、中間薄膜または絶縁性下地薄膜が設けられることが好ましく、基板、中間薄膜、絶縁性下地薄膜、導電性下地薄膜、強誘電体薄膜の順で積層されていることがより好ましい。以下、各薄膜および基板ならびに製造方法につい

て詳細に説明する。

【0025】<強誘電体薄膜>本発明の膜構造体が有する強誘電体薄膜の組成は、PbTiO₃系組成に所定の希土類元素R₁またはR₂を添加したものである。以下、R₁およびR₂をR_nと総称する。

【0026】R_nは、PbTiO₃材で構成される基本ペロブスカイトのAサイトに位置するPbと置換し、結晶を変形させる。PbTiO₃は、a軸：3.904Å、c軸：4.152Åの正方晶型のペロブスカイト構造であり、c軸方向に分極軸を持つ。この結晶変形は、a軸とc軸との比を減少させるので、わずかに自発分極を減少させるが、問題となっている分極反転に必要とされる電圧(E_c)を低下させることができる。一方、R_n以外の希土類元素、例えば、Ceでは、PbTiO₃のBサイトに位置する元素と置換するので、結晶の変形が効果的に行えず、自発分極が極端に低下するためデバイス応用に好ましくない。

【0027】強誘電体薄膜中の元素の比率は、

$$(Pb + R_n) / Ti = 0.8 \sim 1.3, \\ Pb / (Pb + R_n) = 0.5 \sim 0.99$$

であり、好ましくは

$$(Pb + R_n) / Ti = 0.9 \sim 1.2, \\ Pb / (Pb + R_n) = 0.7 \sim 0.97$$

である。(Pb + R_n) / Tiが小さすぎると結晶性の改善効果が望めなくなり、(Pb + R_n) / Tiが大きすぎると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。また、(Pb + R_n) / Tiを上記範囲とすることにより、良好な誘電特性が得られる。Pb / (Pb + R_n)が小さすぎると、自発分極が小さくなってしまいと同時に誘電率も1000以上と大きくなってしまい。一方、Pb / (Pb + R_n)が大きすぎると、希土類元素の添加効果、すなわちE_cの低下効果が不十分となる。Pb / (Pb + R_n)を上記範囲とすることは、強誘電体薄膜の形成条件を後述するように制御することによって容易に実現できる。Pb、TiおよびR_nの含有率は、蛍光X線分析法により求めることができる。

【0028】チタン酸鉛は、一般にPb : Ti : O = 1 : 1 : 3であるが、本発明では添加するR_nの種類および量によって酸素の比率は異なり、通常、2.7～3.3程度である。

【0029】強誘電体薄膜は、ペロブスカイト結晶構造を有し、少なくとも(001)配向を有することが好ましい。(001)配向では、<001>軸が強誘電体薄膜の面内方向に垂直であり、ペロブスカイト系の結晶構造を持つPbTiO₃系材料の強誘電性は<001>軸で得られるので、(001)面が膜面内に平行である(001)単一配向膜であることがより好ましく、本明細書において定義するエピタキシャル膜であることがさらに好ましい。ただし、本発明では、(100)面が膜面内に平行である(100)配向が混在してもよい。

(100) 配向結晶は90°ドメインを形成することがあり、この場合、自発分極をわずかに減少させるが、大きな障害にはならない。また、90°ドメインを形成した場合、薄膜内の応力を減少させるので、強誘電体特性の向上に効果的であることもある。X線回折におけるピーク強度比は、通常、(100)/(001)が3以下であることが好ましい。なお、(100)配向が混在している場合でも、本明細書において定義するエピタキシャル膜であることが好ましい。

【0030】Si(100)基板を用いる場合の強誘電体薄膜とSi基板との好ましい結晶軸方位関係は、以下の通りである。なお、Siは立方晶である。ペロブスカイト構造の強誘電体薄膜が(001)単一配向である場合、ペロブスカイト[100]//Si[010]である。また、強誘電体薄膜が(001)配向と(100)配向とが混在したものである場合、ペロブスカイト(001)配向結晶についてはペロブスカイト[100]//Si[010]であり、ペロブスカイト(100)配向結晶についてはペロブスカイト[001]//Si[010]である。すなわち、強誘電体薄膜とSi基板とは、面内に存在する軸同士も平行であることが好ましい。

【0031】なお、本明細書における単一配向膜とは、基板表面と平行に目的とする結晶面がそろっている結晶化膜のことを意味する。具体的には、例えば、(001)単一配向膜、すなわちc面単一配向膜は、膜の2θ-θX線回折(XRD)で(00L)面以外の反射強度が、(00L)面反射の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下のものである。なお、本明細書において(00L)は、(001)や(002)などの等価な面を総称する表示であり、(L00)などについても同様である。

【0032】また、本明細書においてエピタキシャル膜とは、膜面内をX-Y面とし、膜厚方向をZ軸としたとき、結晶がX軸、Y軸およびZ軸方向にともにそろって配向しているものである。具体的には、第一に、X線回折による測定を行ったとき、目的とする面以外のものの反射のピーク強度が目的とする面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である必要がある。例えば、(001)エピタキシャル膜、すなわちc面エピタキシャル膜では、膜の2θ-θX線回折で(00L)面以外のピーク強度が、(00L)面の最大ピーク強度の10%以下、好ましくは5%以下である。第二に、RHEED評価でスポットまたはストリークパターンを示す必要がある。これらの条件を満足すれば、エピタキシャル膜といえる。なお、RHEEDとは、反射高速電子線回折(Reflection High Energy Electron Diffraction)であり、RHEED評価は、膜面内における結晶軸の配向の指標である。

【0033】強誘電体薄膜中のTiの一部は、Zr、Nb、Ta、HfおよびCeの少なくとも1種で置換され

ていてもよいが、これらの元素によるTiの置換率は60原子%以下であることが好ましい。置換率が高すぎると、強誘電体とならずに反強誘電性を示すことがある。なお、Tiが置換されている場合、上記した(Pb+Rn)/Tiを算出するときには、これらの置換元素をTiに換算して考える。

【0034】<基板>本発明で用いる基板の材料は特に限定されないが、好ましくは単結晶を用いる。具体的には、例えば、マグネシア、チタン酸ストロンチウム、サファイア、ジルコニア、安定化ジルコニア、ニオブ酸リチウム、タンタル酸リチウム等の絶縁体や、ガリウム砒素、シリコン等の半導体などのいずれを用いてもよいが、好ましくはSi単結晶を用いる。特に、Si単結晶の(100)面が基板表面となるように用いた場合、特性の優れた強誘電体薄膜を形成できる。また、Siは半導体素子に汎用されているため、本発明の膜構造体を他の素子と複合化する場合にも好適であり、他の素子と組み合わせる場合でも熱膨張率係数が一致するので好ましい。例えばMgO基板の熱膨張率係数はSiと一桁異なるので、このような用途に不適當である。また、Siは比較的安価である。

【0035】<絶縁性下地薄膜>基板と強誘電体薄膜との間には、絶縁性下地薄膜を設けることが好ましい。後述する導電性下地薄膜を設けない場合には、通常、絶縁性下地薄膜は強誘電体薄膜と接して存在する。

【0036】絶縁性下地薄膜は、ペロブスカイト結晶構造を有する。ペロブスカイト型構造は、化学式 ABO_3 で表される。ここで、AおよびBは各々陽イオンを表す。本発明では、AとしてCa、Ba、Sr、Pb、K、Na、Li、LaおよびCdから選ばれた1種以上、特にBaまたはSrが好ましく、BとしてTi、Zr、TaおよびNbから選ばれた1種以上、特にTiが好ましい。すなわち、本発明では、絶縁性下地薄膜はチタン酸バリウムまたはチタン酸ストロンチウムを主成分として形成されることが好ましい。

【0037】こうしたペロブスカイト型化合物における原子比A/Bは、好ましくは0.8~1.3、より好ましくは0.9~1.2である。A/Bが0.8未満では結晶性の改善効果が望めなくなり、またA/Bが1.3を超えると均質な薄膜の形成が困難になってしまう。A/Bの組成比は、蛍光X線分析法から求めることができる。 ABO_3 におけるOの組成は、3に限定されるものではない。ペロブスカイト材料によっては、酸素欠陥または酸素過剰で安定したペロブスカイト構造を組むものもあるので、 ABO_x において、xの値は2.7~3.3であることが好ましい。

【0038】絶縁性下地薄膜は、正方晶であるときは(001)単一配向、すなわち基板表面と平行にc面が単一に配向したものであることが好ましく、立方晶であるときは(100)単一配向、すなわち基板表面と平行

10

20

30

40

50

にa面が単一に配向したものであることが好ましく、いずれの場合でもエピタキシャル膜であることがより好ましい。また、絶縁性下地薄膜とSi(100)基板との結晶方位関係は、正方晶[100]//Si[010]または立方晶[010]//Si[010]であることが好ましい。すなわち、薄膜と基板とは、面内において軸同士が平行であることが好ましい。このような積層構造は、さらにこの構造上に形成される導電性下地薄膜や強誘電体薄膜の結晶性を向上させて、これらを単一配向膜やエピタキシャル膜として形成するのに効果的である。

絶縁性下地薄膜は強誘電体薄膜との格子整合性が良好であるため、結晶性の高い強誘電体薄膜が得られる。

【0039】絶縁性下地薄膜は、MFIS構造やMFMIIS構造における絶縁体としても機能する。

【0040】<導電性下地薄膜>基板と強誘電体薄膜との間に、強誘電体薄膜に密着して設けられる導電性下地薄膜は、強誘電体薄膜用の電極および強誘電体薄膜のメモリ応用に必要なMFMIIS構造を構成するための下部電極として機能する。

【0041】導電性下地薄膜は金属から構成されることが好ましいが、Inを含む酸化物や導電性ペロブスカイト酸化物であってもよく、金属膜と酸化物膜とを積層した構成としてもよい。金属としては、Pt、Ir、Os、Re、Pd、RhおよびRuの少なくとも1種を含む金属単体や合金が好ましい。Inを含む酸化物または導電性ペロブスカイト酸化物としては、例えば、In₂O₃、In₂O₃(Snドープ)、(R, Sr)CoO₃、(R, Sr, Ca)RuO₃、(R, Sr)RuO₃、SrRuO₃、(R, Sr)MnO₃、またはこれらの関連化合物が好ましい。なお、前記化合物において、RはScおよびYを含む希土類元素である。

【0042】導電性下地薄膜は絶縁性下地薄膜と同様に、正方晶であるときは(001)単一配向、立方晶であるときは(100)単一配向であることが好ましく、いずれの場合でもエピタキシャル膜であることがより好ましい。また、導電性下地薄膜とSi(100)基板との結晶方位関係は、正方晶[100]//Si[010]または立方晶[010]//Si[010]であることが好ましい。すなわち、薄膜と基板とは、面内において軸同士が平行であることが好ましい。このような積層構造は、さらにこの構造上に形成される強誘電体薄膜の結晶性を向上させて、単一配向膜やエピタキシャル膜として形成するのに効果的である。導電性下地薄膜は強誘電体薄膜との格子整合性が良好であるため、結晶性の高い強誘電体薄膜が得られる。

【0043】導電性下地薄膜は、バルクでの比抵抗が10⁻⁵~10⁻²Ωcmであることが好ましい。また、薄膜としての比抵抗は10⁻⁵~10⁻²Ωcmであることが好ましい。また、導電性下地薄膜は、超導材料から構成されていてもよい。

【0044】<中間薄膜>基板と強誘電体薄膜との間には、中間薄膜が設けられることが好ましい。絶縁性下地薄膜を設ける場合には、絶縁性下地薄膜は、中間薄膜と強誘電体薄膜との間に位置することになる。中間薄膜は、酸化ジルコニウム系薄膜から構成されるか、これと希土類酸化物系薄膜とから構成される。なお、希土類酸化物系薄膜は、酸化ジルコニウム系薄膜と強誘電体薄膜との間に設けられる。中間薄膜は、MFMIIS構造やMFIS構造における絶縁体として機能する。

【0045】酸化ジルコニウム系薄膜

酸化ジルコニウム系薄膜は、酸化ジルコニウムを主成分とするか、希土類元素(ScおよびYを含む)により安定化された酸化ジルコニウム(安定化ジルコニア)を主成分とする。この薄膜を設けることにより、その上に設けられる下地薄膜や強誘電体薄膜の剥離を防止できる。また、この薄膜は、チタン酸バリウム等からなる下地薄膜との格子整合性がよいため、結果として結晶性の高い強誘電体薄膜が得られる。

【0046】酸化ジルコニウムおよび安定化ジルコニアは、Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}(RはScおよびYを含む希土類元素であり、x=0~0.75、δ=0~0.5である)で表わされる組成のものが好ましい。xおよびδについては、後述する。Rとしては、Pr、Ce、Nd、Gd、Tb、Dy、HoおよびErから選択される少なくとも1種であることが好ましい。

【0047】酸化ジルコニウム系薄膜は、単一の結晶配向を有していることが望ましい。これは、複数の結晶面を有する薄膜においては粒界が存在するため、その上下地薄膜や強誘電体薄膜のエピタキシャル成長が不可能になるためである。具体的には、正方晶または単斜晶であるときは(001)単一配向、立方晶であるときは(100)単一配向であることが好ましく、いずれの場合でもエピタキシャル膜であることがより好ましい。このような良好な結晶性の酸化ジルコニウム系薄膜が形成できれば、粒界による物理量の攪乱等がなくなり、酸化ジルコニウム系薄膜上に良質の絶縁性下地薄膜、導電性下地薄膜および強誘電体薄膜が得られる。

【0048】Si(100)基板表面に、中間薄膜(Zr_{1-x}R_xO_{2-δ})および絶縁性下地薄膜(BaTiO₃)が順次積層されているとき、これらの結晶方位関係は、BaTiO₃(001)//Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}(001)//Si(100)、かつBaTiO₃[100]//Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}[100]//Si[010]であることが好ましい。これは、中間薄膜および絶縁性下地薄膜がいずれも正方晶である場合であるが、これらの薄膜が立方晶である場合でも、面内において軸同士が平行であることが好ましいという点では同様である。

【0049】YBCOなどの従来例からの類推では、(001)配向のBaTiO₃エピタキシャル膜を得ようとすると、その結晶方位関係は、BaTiO₃(001)//

10

20

30

40

50

$Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (001) // Si (100)、かつ $BaTiO_3$ [110] // $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ [100] // Si [010] となり、 $BaTiO_3$ の単位格子は、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ の格子に対して c 面内で 45° 回転して格子の整合がとれてエピタキシャル成長すると推定される。しかし、本発明者らの実験によると、そのような結晶方位関係は構成困難であり、 $BaTiO_3$ (001) // $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ (001) // Si (100)、かつ $BaTiO_3$ [100] // $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ [100] // Si [010] の関係で構成可能であることを見いだした。

【0050】すなわち、a 軸の格子定数は、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ 膜では 0.52 であり、 $BaTiO_3$ 膜では 0.40 であるが、 45° 面内で回転して格子整合する $BaTiO_3$ [110] // $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ [100] // Si [010] の関係ではミスフィットが 8.4% になる。ところが、本発明による格子整合関係 $BaTiO_3$ [100] // $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ [100] // Si [010] では、 $BaTiO_3$ 結晶の a 面と $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ 結晶の a 面とは、回転せずにそのまま整合し、この際、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ 3 格子 (0.52 × 3 = 1.56 [nm]) に対し、 $BaTiO_3$ 4 格子 (0.4 × 4 = 1.60 [nm]) が整合する。このとき、ミスフィットは 2.6% とよくマッチングする。したがって、本発明では、 $BaTiO_3$ [100] // $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ [100] // Si [010] の関係を利用することにより、(001) 配向のエピタキシャル $BaTiO_3$ 膜を得ることができる。

【0051】 ZrO_2 は高温から室温にかけて立方晶→正方晶→単斜晶と相転移を生じる。立方晶を安定化するために希土類元素を添加したものが、安定化ジルコニアである。 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ 膜の結晶性は x の範囲に依存する。Jpn. J. Appl. Phys. 27 (8)L1404-L1405 (1988) に報告されているように、x が 0.2 未満である組成域では正方晶または単斜晶の結晶になる。これまで、x が 2 以上の立方晶領域では単一配向のエピタキシャル膜が得られている。ただし、x が 0.75 を超える領域では、立方晶ではあるが、例えば (100) 単一配向は得られず、(111) 配向の結晶が混入する。一方、正方晶または単斜晶となる領域では、J. Appl. Phys. 58 (6) 2407-2409 (1985) にも述べられているように、得ようとするもの以外の配向面が混入し、単一配向のエピタキシャル膜は得られていない。

【0052】したがって、結晶配向の点からは、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ において x は 0.2 ~ 0.75 であることが好ましい。x のより好ましい範囲は 0.2 ~ 0.5 である。酸化ジルコニウム系薄膜がエピタキシャル膜であれば、その上に形成される絶縁性下地薄膜や強誘電体薄膜をエピタキシャル成長させやすい。

【0053】安定化ジルコニアを含む希土類元素は、S

i 基板の格子定数および酸化ジルコニウム系薄膜上に設けられる薄膜の格子定数と、酸化ジルコニウム系薄膜の格子定数とを好ましくマッチングさせるために、その種類および添加量が選択される。例えば、上記した格子定数 0.52 nm の $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ は、R が Y であり、x が 0.3 のものである。R の種類を固定したまま x を変更すれば格子定数を変えることができるが、x だけの変更ではマッチングの調整可能領域が狭い。ここで、例えば Y に替えて Pr を用いると、格子定数を大きくすることが可能であり、絶縁性下地薄膜の $BaTiO_3$ 結晶とのマッチングを最適化することができる。

【0054】なお、酸素欠陥を含まない酸化ジルコニウムは、化学式 ZrO_2 で表わされるが、希土類元素を添加した酸化ジルコニウムは、添加した希土類元素の種類、量および価数により酸素の量が増加し、 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ における δ は、通常、上記した範囲となる。

【0055】 $Zr_{1-x}R_xO_{2-\delta}$ において x が 0.2 未満である領域、特に、酸素を除く構成元素中における Zr の比率が 93 mol% を超える高純度の組成域では、上述したように結晶性が良好とはならず、また、良好な表面性も得られていなかった。しかし、本発明者らが検討を重ねた結果、後述する製造方法を適用することにより、上記した単一配向、さらにはエピタキシャル成長が可能となり、表面性も良好な値が得られることがわかった。高純度の ZrO_2 膜には、以下に述べるようなメリットがある。

【0056】酸素を除く構成元素中における Zr の比率が高いほど、すなわち ZrO_2 の純度が高いほど絶縁抵抗も高くなり、リーク電流も小さくなることから、絶縁特性を必要とする場合には好ましい。また、金属-絶縁体-半導体構造 (MIS 構造) において ZrO_2 を絶縁体として用いた場合、YSZ (Y 安定化ジルコニア) を絶縁体として用いた場合にみられる C-V 特性のヒステリシスがなくなるので、MIS 素子として界面特性が優れる。この理由としては、Si 基板と酸化ジルコニウム系薄膜との間で熱膨張係数の違いにより発生する応力が ZrO_2 の相転移により緩和されることと、 ZrO_2 の酸素欠陥が少ないことが考えられる。YSZ は相転移がないため応力が緩和されず、また、希土類元素を添加しているために酸素欠陥が多い。また、MF MIS 構造や MF IS 構造においても、絶縁体として ZrO_2 を用いた場合、IS 部分の C-V ヒステリシスがなくなるので、強誘電体の分極反転による C-V ヒステリシスが効果的に得られ、好ましい。

【0057】したがって、良好な結晶性および表面性が得られる場合には、酸化ジルコニウム系薄膜中の酸素を除く構成元素中における Zr の比率は、好ましくは 93 mol% 超、より好ましくは 95 mol% 以上、さらに好ましくは 98 mol% 以上、最も好ましくは 99.5 mol% 以上である。酸素および Zr を除く構成元素は、通常、希土類元

素やPなどである。なお、Zrの比率の上限は、現在のところ99.99mol%程度である。また、現在の高純度化技術ではZrO₂とHfO₂との分離は難しいので、ZrO₂の純度は、通常、Zr+Hfでの純度を指している。したがって、本明細書におけるZrO₂の純度は、HfとZrとを同元素とみなして算出された値であるが、HfO₂は本発明における酸化ジルコニウム系薄膜においてZrO₂と全く同様に機能するため、問題はない。

【0058】なお、中間薄膜を形成する場合、中間薄膜中の酸素がSi単結晶基板の基板表面付近に拡散し、基板表面付近が浅く（例えば5nm程度以下）酸化されてSiO₂などの酸化層が形成されることがある。また、成膜の方法によっては、中間薄膜形成時にSi基板表面にSi酸化物層が残留する場合がある。

【0059】希土類酸化物系薄膜

上記したように、中間薄膜として上記した安定化ジルコニアを用いたとき、C-V特性にヒステリシスがみられ、この点においてZrO₂高純度膜に劣る。この場合、酸化ジルコニウム系薄膜上に希土類酸化物系薄膜を積層することにより、C-V特性のヒステリシスをなくすことができる。また、希土類酸化物系薄膜を積層することにより、強誘電体薄膜との間での格子整合のマッチングがより良好となる。

【0060】なお、希土類酸化物系薄膜を酸化ジルコニウム系薄膜の上に形成するのは、希土類酸化物系薄膜だけでは(001)単一配向や(100)単一配向の膜が形成できず、立方晶の(111)配向の膜となってしまうからである。

【0061】希土類酸化物系薄膜は、Y、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、YbおよびLuの少なくとも1種、特に、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、HoおよびErの少なくとも1種を含有する希土類酸化物から実質的に構成されていることが好ましい。なお、2種以上の希土類元素を用いるとき、その比率は任意である。

【0062】希土類酸化物系薄膜が積層されている場合、酸化ジルコニウム系薄膜は、元素分布が均一な膜であつてもよく、膜厚方向に組成が変化する傾斜構造膜であつてもよい。傾斜構造膜とする場合、基板側から希土類酸化物系薄膜側にかけて、酸化ジルコニウム系薄膜中の希土類元素含有率を徐々または段階的に増大させると共に、Zr含有率を徐々または段階的に減少させる。このような傾斜構造膜とすることにより、酸化ジルコニウム系薄膜と希土類酸化物系薄膜との間の格子のミスフィットが小さくなるか、あるいは存在しなくなり、希土類酸化物系薄膜を高結晶性のエピタキシャル膜とすることが容易となる。

【0063】なお、希土類酸化物系薄膜に添加する希土類元素は、酸化ジルコニウム系薄膜に添加する希土類元

素と同一のものをを用いることが好ましい。

【0064】酸化ジルコニウム系薄膜および希土類酸化物系薄膜には、特性改善のために添加物を導入してもよい。例えば、これらの薄膜にCaやMgなどのアルカリ土類元素をドーピングすると、膜のピンホールが減少し、リークを抑制することができる。また、AlおよびSiは、膜の抵抗率を向上させる効果がある。さらに、Mn、Fe、Co、Niなどの遷移金属元素は、膜中において不純物による準位（トラップ準位）を形成することができ、この準位を利用することにより導電性の制御が可能になる。

【0065】各薄膜の結晶性、表面性および厚さ<下地薄膜や中間薄膜は、その上に形成される薄膜の結晶性を向上させるために、結晶性が良好かつ表面が平坦であることが好ましい。

【0066】薄膜の結晶性は、XRD（X線回折）における反射ピークのロックンガカーブの半値幅や、RHEEDによる像のパターンで調べることができる。また、表面性は、RHEED像のストリーク性、およびAFMで測定した表面粗さ（十点平均粗さ）で調べることができる。

【0067】絶縁性下地薄膜、導電性下地薄膜および中間薄膜の結晶性は、X線回折による（002）面の反射のロックンガカーブの半値幅が1.50°以下となるものであることが好ましい。また、絶縁性下地薄膜および中間薄膜について、AFMにより表面粗さR_z（十点平均粗さ、基準長さ500nm）を測定したとき、2nm以下であることが好ましく、0.60nm以下であることがより好ましい。また、導電性下地薄膜の上記R_zは、10nm以下であることが好ましい。なお、このような表面粗さは、各薄膜の表面の好ましくは80%以上、より好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上の領域で実現していることが望ましい。上記表面粗さは、面積10cm²の基板全面にわたって各薄膜を形成したときに、平均に分布した任意の10ヶ所以上を測定しての値である。

【0068】ロックンガカーブの半値幅およびR_zの下限値は特になく、小さいほど好ましいが、現在のところ、ロックンガカーブの半値幅の下限値は0.4°程度、基準長さ500nmでの十点平均粗さR_zの下限値は0.10nm程度である。

【0069】また、RHEED像がストリークであつて、しかもシャープである場合、各薄膜の結晶性および表面平坦性が優れていることになる。

【0070】絶縁性下地薄膜の厚さは用途により異なり、一般に好ましくは5～500nm、より好ましくは50～150nmであるが、結晶性および表面性が損なわれない程度に薄いことが好ましい。また、絶縁性下地薄膜を絶縁層として用いる場合の厚さは、50～500nm程度であることが好ましい。

【0071】導電性下地薄膜の厚さも用途により異なり、一般に好ましくは5～500nm、より好ましくは50～150nm程度であるが、結晶性および表面性が損なわれない程度に薄いことが好ましい。導電性下地薄膜を電極層として機能させる場合には、厚さを50～500nm程度とすることが好ましい。

【0072】中間薄膜の厚さも用途により異なり、一般に好ましくは5～500nm、より好ましくは10～50nmであるが、結晶性、表面性を損なわない程度に薄いことが好ましい。また、中間薄膜を絶縁層として用いる場合の厚さは、50～500nm程度であることが好ましい。なお、中間薄膜を上記した2層構成とする場合、各薄膜の厚さは0.5nm以上であることが好ましく、かつ中間薄膜全体の厚さは上記範囲とすることが好ましい。

【0073】強誘電体薄膜表面を上記と同様にAFMにより測定したとき、基準長さ500nmでのR_zは、好ましくは10nm以下、より好ましくは5nm以下である。R_zの下限値は特になく、小さいほど好ましい。強誘電体薄膜によりメモリを構成したとき、メモリの容量はビットの数に比例するので、大容量メモリとするためには単位面積当たりのビット数を増やす必要がある。強誘電体薄膜の表面性が良好であると、ビット面積を小さくしても記録が可能になるので、表面性向上は単位面積当たりのビット数を増やす点で効果的である。現在のところ上記R_zの下限値は、1nm程度である。

【0074】＜電子デバイス＞本発明の膜構造体は、半導体プロセスにより加工して、キャパシタおよびFETのゲートとして構成され、不揮発性メモリや赤外線センサなどの電子デバイスとすることができ、また、光変調器、光スイッチ、OEICなどにも適用することができる。

【0075】＜記録媒体＞本発明の膜構造体は、AFMやSTM（走査型トンネル顕微鏡）などのプローブにより情報を記録する記録媒体にも適用することができる。AFM等のプローブにより強誘電体に記録を行う方法は、例えば特開昭63-193349号公報に記載されている。記録に際しては、まず、AFM等のプローブにより強誘電体薄膜に電圧を印加し、プローブされた領域だけ分極を反転させる。分極反転された領域が記録ビットとなり、情報を担持することになる。情報の読み出しには、強誘電体の圧電効果、焦電効果、電気光学効果、分極反転時の電流検出などが利用される。具体的には、例えば、高周波バイアス電圧を記録媒体とプローブとに印加し、プローブにより走査する。このとき、強誘電体薄膜の圧電効果により記録媒体表面が変形する。記録ビット領域と未記録領域とでは分極方向が逆であるため圧電効果が異なる。このため、記録媒体表面には記録ビットの存在に応じた変形が現われ、この変形をプローブで検知することにより、記録ビットを識別することができる。記録ビットを消去する場合は、記録時とは逆極性の

パルス電圧を印加して分極を反転すればよい。

【0076】なお、このような記録再生方法が適用される本発明の膜構造体は、FMIS構造またはFIS構造のものである。記録再生時には強誘電体薄膜に電界を印加する必要があるため、FIS構造のものをを用いる場合には、一般に、導電率の高い基板を用い、これを下部電極として機能させる。

【0077】また、強誘電体薄膜がSi基板上に形成されていれば、分極反転による電荷の捕獲、放出現象を利用し、半導体であるSi基板に捕獲された電荷により空乏層を形成することができる。このような空乏層が形成されると、容量が変化するため、記録ビットとすることができる。この場合の読み出しは、上記と同様にして高周波バイアス電圧を記録媒体とプローブとに印加し、プローブにより走査することにより行う。電荷捕獲がなされている領域となされていない領域とでプローブと記録媒体との間の容量が異なるため、この容量変化を検知することにより記録ビットを識別できる。記録ビットの消去は、上記と同様にして行うことができる。

【0078】なお、この記録再生方法では、FIS構造の膜構造体を記録媒体として用い、半導体部を介して電界を印加する。

【0079】AFMやSTMは、原子レベルの分解能を有する。また、強誘電体は分極反転速度が100ns以下と高速であり、かつ記録ビットを10nmφ以下の寸法で形成することが可能であるため、例えば100メガビット/cm²以上の高密度メモリの実現が期待される。本発明では、表面性の極めて良好な強誘電体薄膜が得られるため、このような高密度メモリが実現可能である。

【0080】＜強誘電体薄膜の製造方法＞次に、本発明の強誘電体薄膜の製造方法について詳細に説明する。

【0081】なお、本発明の製造方法を実施するにあたっては、図1に示したような蒸着装置1を用いることが望ましい。ここでは鉛系強誘電体薄膜としてPbTiO₃にGdを添加した組成であるPGT薄膜を例に挙げて説明するが、他の鉛系強誘電体材料からなる薄膜も同様にして製造することができる。

【0082】蒸着装置1は、真空ポンプPが設けられた真空槽1aを有し、この真空槽1a内には、下部に基板2を保持するホルダ3が配置されている。このホルダ3は、回転軸4を介してモータ5に接続されており、このモータ5によって回転され、基板2をその面内で回転させることができるようになっている。上記ホルダ3は、基板2を加熱するヒータ6を内蔵している。

【0083】蒸着装置1は、酸化性ガス供給装置7を備えており、この酸化性ガス供給装置7の酸化性ガス供給口8は、上記ホルダ3の直ぐ下方に配置されている。これによって、酸化性ガスは、基板2近傍でその分圧が高くされるようになっている。ホルダ3のさらに下方には、PbO蒸発部9、TiO_x蒸発部10および希土類

元素蒸発部11が配置されている。これら各蒸発部には、それぞれの蒸発源の他に、蒸発のためのエネルギーを供給するためのエネルギー供給装置（電子線発生装置、抵抗加熱装置等）が配置されている。

【0084】鉛蒸発源として酸化物（PbO）を用いる理由は、高温の基板上ではPbの蒸気圧が高いため、蒸発源にPbを用いると再蒸発して基板表面に付着しにくい、PbOを用いると付着率が高まるからであり、TiO_xを用いる理由も、同様に付着率が高いからである。TiO_xの代わりにTiを用いた場合、TiはPbOよりも酸化されやすいため、PbOはTiに酸素を奪われてPbとなり、これが再蒸発してしまうので好ましくない。

【0085】なお、TiO_xにおけるxは、好ましくは1 ≤ x < 1.9、より好ましくは1 ≤ x < 1.8、さらに好ましくは1.5 ≤ x ≤ 1.75、特に好ましくは1.66 ≤ x ≤ 1.75である。このようなTiO_xは熱エネルギーを加えると真空槽内で溶融し、安定した蒸発速度が得られる。これに対しTiO₂は、熱エネルギーを加えると真空槽内で酸素を放出しながらTiO_xへと変化してゆくと、真空槽内の圧力変動が大きくなり、また、安定した蒸発速度が得られないため、組成制御が不可能である。

【0086】まず、上記ホルダに基板をセットする。基板材料には、前述した各種のものを用いることができるが、これらのうちではSi単結晶基板が好ましい。特にSi単結晶の（100）面を基板表面になるように用いることが好ましい。また、前記した中間薄膜、絶縁性下地薄膜、導電性下地薄膜などを形成した単結晶板を基板として用いることも好ましい。

【0087】本発明の製造方法では、均質な強誘電体薄膜を大面積基板、例えば10cm²以上の面積を持つ基板上に形成することができる。これにより、強誘電体薄膜を有する電子デバイスや記録媒体を、従来に比べて極めて安価なものとすることができる。なお、基板の面積の上限は特にないが、現状では400cm²程度である。現状の半導体プロセスは2～8インチのSiウエハー、特に6インチタイプのウエハーを用いたものが主流であるが、本発明はこれに対応が可能である。また、ウエハー全面ではなく、部分的にマスク等で選択して強誘電体薄膜を形成することも可能である。

【0088】次に、基板を真空中で加熱し、PbO、TiO_xおよびGdと酸化性ガスとを基板表面に供給することにより、強誘電体薄膜を形成していく。

【0089】加熱温度は、500～700℃、特に550～650℃とすることが好ましい。500℃未満であると、結晶性の高い強誘電体薄膜が得られにくい。700℃を超えると、鉛蒸気と基板のSi等とが反応し、結晶性の鉛系強誘電体膜が得られにくい。また、Pt等の導電性下地薄膜上に強誘電体薄膜を形成する場合にも、

Ptとの反応が生じてしまう。

【0090】上記酸化性ガスとしては、酸素、オゾン、原子状酸素、NO₂、ラジカル酸素等を用いることができるが、酸化性ガスの一部または大部分をラジカル化した酸素とすることが好ましい。

【0091】ここでは、ECR酸素源によるラジカル酸素を用いる場合について説明する。

【0092】真空ポンプで継続的に真空槽内を排気しながら、ECR酸素源から大部分がラジカル化した酸素ガスを真空蒸着槽内に継続的に供給する。基板近傍における酸素分圧は、10⁻³～10⁻¹Torr程度であることが好ましい。酸素分圧の上限を10⁻¹Torrとしたのは、真空槽内にある蒸発源中の金属を劣化させることなく、かつその蒸発速度を一定に保つためである。真空蒸着槽に酸素ガスを導入するに際しては、基板の表面にその近傍からガスを噴射し、基板近傍だけに高い酸素分圧の雰囲気をつくるとよく、これにより少ないガス導入量で基板上での反応をより促進させることができる。このとき真空槽内は継続的に排気されているので、真空槽のほとんどの部分は10⁻⁴～10⁻⁶Torrの低い圧力になっている。酸素ガスの供給量は、2～50cc/分、好ましくは5～25cc/分である。酸素ガスの最適供給量は、真空槽の容積、ポンプの排気速度その他の要因により決まるので、あらかじめ適当な供給量を求めておく。

【0093】各蒸発源は、電子ビーム等で加熱して蒸発させ、基板に供給する。成膜速度は、好ましくは0.05～1.00nm/s、より好ましくは0.100～0.500nm/sである。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つことが難しくなり、膜が不均質になりやすい。一方、成膜速度が速すぎると、形成される薄膜の結晶性が悪く表面に凹凸が生じてしまう。

【0094】TiO_xおよびGdは、供給したほぼ全量が基板上に成長するPGT結晶に取り込まれるので、目的とする組成比に対応した比率の蒸発速度で基板上に供給すればよい。しかし、PbOは蒸気圧が高いため組成ずれを起こしやすく、制御が難しい。これまで鉛系の強誘電体材料では、組成ずれがなく、より単結晶に近い薄膜は得られていない。本発明では、このPbOの特性を逆に利用し、PbO蒸発源からの基板への供給量比を、形成されるPGT膜結晶における比率に対し過剰とする。過剰供給の度合いは、蒸発源から供給されるPbとTiとの原子比

$$Pb/Ti = E(Pb/Ti) \text{、}$$

と、形成された強誘電体薄膜の組成におけるPbとTiとの原子比

$$Pb/Ti = F(Pb/Ti) \text{、}$$

との関係が、

$$E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 1.5 \sim 3.5 \text{、}$$

好ましくは

$$E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) = 1.7 \sim 2.5 \text{、}$$

より好ましくは

$$E(\text{Pb/Ti}) / F(\text{Pb/Ti}) = 1.9 \sim 2.3$$

となるものである。過剰なPbOあるいはペロブスカイト構造に組み込まれないPbOは基板表面で再蒸発し、基板上にはペロブスカイト構造のPGT膜だけが成長することになる。E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) が小さすぎると、膜中にPbを十分に供給することが困難となり、膜中の(Pb + R_n) / Tiの比率が低くなりすぎて結晶性の高いペロブスカイト構造とならない。一方、E(Pb/Ti) / F(Pb/Ti) が大きすぎると、膜中の(Pb + R_n) / Tiの比率が大きくなりすぎて、ペロブスカイト相の他に他のPbリッチ相が出現し、ペロブスカイト単相構造が得られなくなる。

【0095】以上説明したように、PbOおよびTiO_xを蒸発源として用いて付着率を高め、ラジカル酸素により強力に酸化し、かつ基板温度を所定範囲に設定することにより、Pbの過不足のないほぼストイキオメトリのPGT結晶が基板上に自己整合的に成長する。この方法は、ストイキオメトリの鉛系ペロブスカイト結晶薄膜を製造する画期的な方法であり、結晶性の極めて高い強誘電体薄膜が得られる。

【0096】成膜面積が10cm²程度以上である場合、例えば直径2インチの基板の表面に成膜するときには、図1に示すように基板を回転させ、酸化性ガスを基板表面の全域に万遍なく供給することにより、成膜領域全域で酸化反応を促進させることができる。これにより、大面積でしかも均質な膜の形成が可能となる。このとき、基板の回転数は10rpm以上であることが望ましい。回転数が低いと、基板面内で膜厚の分布が生じやすい。基板の回転数の上限は特にはないが、通常は真空装置の機構上120rpm程度となる。

【0097】強誘電体薄膜形成後、必要に応じてアニールを施すことが好ましい。アニールは、好ましくは500～850℃、より好ましくは650～800℃で、好ましくは1秒間～30分間、より好ましくは5～15分間行う。強誘電体薄膜をアニールすると、(100)配向が現われたり(100)配向の割合が増大したりすることがあるが、強誘電体としての特性はアニールにより一般に向上する。なお、MFMI S構造やMFI S構造とする場合には、強誘電体薄膜上に電極層を設けるが、このような場合、アニールは電極層の形成前に行ってもよく、形成後に行ってもよい。アニールは結晶化後に行うので、アニールによる組成ずれの心配はない。

【0098】以上、強誘電体薄膜の製造方法の詳細を説明したが、この製造方法は、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。

【0099】さらに本方法においてMBE装置を用いても、全く同様に目的とする薄膜を得ることができる。

【0100】以上では、本発明の膜構造体が有する強誘電体薄膜である希土類元素添加チタン酸鉛系の薄膜を製造する方法について述べたが、この方法は、希土類元素を添加しないPT系材料や、PZT系材料などにも適用でき、これらの場合でも同様な効果が得られる。また、Bi系酸化物薄膜にも適用できる。Bi系酸化物薄膜においても、真空中でBiの蒸気圧が高いために、これまで組成制御が不十分であったが、本発明法においてPbO蒸発源をBi₂O₃蒸発源に替えることで同様に製造できることを確認している。Bi系の場合も、Biが過不足無く自己整合的に結晶に取り込まれ、ストイキオメトリの強誘電体薄膜結晶が得られる。

【0101】<膜構造体の製造方法>次に、本発明の膜構造体の製造方法について説明する。

【0102】基板表面処理

Si単結晶基板を用いる場合、中間薄膜の形成前に基板に表面処理を施すことが好ましい。以下に、表面処理の必要性について説明する。

【0103】結晶表面の数原子層における表面構造は、バルク(3次元的な大きな結晶)の結晶構造を切断したときに考えられる仮想的な表面の原子配列構造とは一般に異なる。これは、片側の結晶がなくなることにより表面に現れた原子の周囲の状況が変化し、これに対応してエネルギーのより低い安定な状態になろうとするからである。その構造変化は、主として、原子位置の緩和に留まる場合と、原子の組み換えが生じ、再配列構造を形成する場合とがある。前者はほとんどの結晶表面で存在する。後者は一般に表面に超格子構造を形成する。バルクの表面構造の単位ベクトルの大きさをa、bとするとき、ma、nbの大きさの超格子構造が生じた場合、これをm×n構造とよぶ。

【0104】Si基板上に酸化物薄膜をエピタキシャル成長させるためには、Si基板表面の構造が安定で、かつSi基板表面が、その結晶構造情報を、成長させる酸化物薄膜へ伝える役割を果たさなければならない。バルク結晶構造を切断したときに考えられる原子配列構造は1×1構造なので、酸化物薄膜をエピタキシャル成長させるための基板の表面構造は、安定な1×1構造であることが必要である。

【0105】しかし、清浄化されたSi(100)の表面は、後述するように、1×2または2×1構造となり、Si(111)の表面は、7×7または2×8構造の大きな単位メッシュをもつ複雑な超構造となってしまうため、好ましくない。

【0106】また、これらの清浄化されたSi表面は、反応性に富み、特に、酸化物薄膜をエピタキシャル形成する温度(700℃以上)では、真空中の残留ガス、と

くに炭化水素と反応をおこし、表面にSiCが形成されることにより基板表面が汚染され、表面結晶が乱れる。したがって、酸化物薄膜の形成に際しては、反応性に富んだSi表面を保護する必要がある。

【0107】このようなことから、Si単結晶基板に、以下の方法で表面処理を施すことが好ましい。

【0108】この方法では、まず、表面が清浄化されたSi単結晶基板を、図1に示すホルダにセットして真空槽中に配置し、酸化性ガスを導入しつつ加熱して、基板表面にSi酸化物層を形成する。酸化性ガスとしては、上記した強誘電体薄膜の場合と同様なものを用いることができるが、空気をを用いてもよい。Si酸化物層は、基板表面を再配列、汚染などから保護するためのものである。Si酸化物層の厚さは、0.2～10nm程度とすることが好ましい。厚さが0.2nm未満であると、Si表面の保護が不完全となるからである。上限を10nmとした理由は、後述する。

【0109】上記の加熱は、300～700℃の温度に、0～10分間程度保持して行う。このとき、昇温速度は、30～70℃/分程度とする。温度が高すぎたり、昇温速度が速すぎたりすると、Si酸化物層の形成が不十分になり、逆に、温度が低すぎたり、保持時間が長すぎると、Si酸化物層が厚くなりすぎてしまう。

【0110】酸化性ガスの導入は、例えば酸化性ガスとして酸素を用いる場合、真空槽内を当初 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-4}$ Torr程度の真空にし、酸化性ガスの導入により、少なくとも基板近傍の雰囲気中の酸素分圧が $1 \times 10^{-4} \sim 1 \times 10^{-1}$ Torrとなるようにして行うことが好ましい。

【0111】上記工程後、真空中で加熱する。基板表面のSi結晶は、Si酸化物層により保護されているので、残留ガスである炭化水素と反応してSiCが形成されるなどの汚染が発生しない。加熱温度は、600～1200℃、特に700～1100℃とすることが好ましい。600℃未満であると、Si単結晶基板表面に 1×1 構造が得られない。1200℃を超えると、Si酸化物層によるSi結晶の保護が十分ではなくなり、Si単結晶基板の結晶性が乱れてしまう。

【0112】次いで、Zrおよび酸化性ガスか、Zr、希土類元素（ScおよびYを含む）および酸化性ガスを、基板表面に供給する。この過程で、Zr等の金属は前工程で形成したSi酸化物層を還元し、除去することになる。同時に露出したSi結晶表面にZrおよび酸素、またはZr、希土類元素および酸素により、 1×1 の表面構造が形成される。

【0113】表面構造は、RHEEDによる像のパターンで調べることができる。例えば、好ましい構造である 1×1 の表面構造の場合、電子線入射方向が $[110]$ で図17(a)に示すような1倍周期C1の完全なストリークパターンとなり、入射方向を $[1-10]$ にして

も全く同じパターンとなる。一方、Si単結晶清浄表面は、たとえば(100)面の場合 1×2 または 2×1 であるか、 1×2 と 2×1 とが混在している表面構造となる。このような場合には、RHEEDのパターンは、電子線の入射方向 $[110]$ または $[1-10]$ のいずれか、または両方で、図17(b)に示すような1倍周期C1と2倍周期C2とを持つパターンになる。 1×1 の表面構造においては、上記RHEEDのパターンでみて、入射方向が $[110]$ および $[1-10]$ の両方で、2倍周期C2が見られない。

【0114】なお、Si(100)清浄表面も 1×1 構造を示す場合があり、われわれの実験でも何度か観察された。しかし、 1×1 を示す条件は不明確であり、安定に再現性よく 1×1 をSi清浄面で得ることは、現状では不可能である。 1×2 、 2×1 、 1×1 いずれの構造の場合であっても、Si清浄面は真空中、高温で汚染されやすく、特に残留ガス中に含まれる炭化水素と反応してSiCが形成されて、基板表面の結晶が乱れやすい。

【0115】Zr、またはZrおよび希土類元素は、これらを酸化性雰囲気中で蒸着して酸化物膜を形成したときの膜厚が0.3～10nm、特に3～7nm程度となるように供給することが好ましい。このような供給量の表示を、以下、酸化物換算での供給量という。酸化物換算での供給量が0.3nm未満では、Si酸化物の還元の効果が十分に発揮できず、10nmを超えると表面に原子レベルの凹凸が発生しやすくなり、表面の結晶の配列が凹凸により 1×1 構造でなくなることがある。上記Si酸化物層の厚さの上限の好ましい値を10nmとした理由は、10nmを超えると、上記のように金属を供給してもSi酸化物層を十分に還元できなくなる可能性がでてくるからである。

【0116】酸化性ガスとして酸素を用いる場合は、2～50cc/分程度供給することが好ましい。酸化性ガスの最適供給量は、真空槽の容積、ポンプの排気速度その他の要因で決まるので、あらかじめ最適な供給量を求めておく。

【0117】中間薄膜の形成

中間薄膜のうち酸化ジルコニウム系薄膜は、本出願人がすでに特願平7-93024号において提案した方法で形成することが好ましい。

【0118】薄膜の形成にあたっては、まず、基板を加熱する。成膜時における加熱温度は酸化ジルコニウムの結晶化のために400℃以上であることが望ましく、750℃以上であれば結晶性に優れた膜が得られ、特に分子レベルの表面平坦性を得るためには850℃以上であることが好ましい。なお、単結晶基板の加熱温度の上限は、1300℃程度である。

【0119】次いで、Zrを電子ビーム等で加熱し蒸発させ、基板表面に供給すると共に、酸化性ガスおよび必要に応じ希土類元素を基板表面に供給して、酸化ジルコ

10

20

30

40

50

ニウム系薄膜を形成する。成膜速度は、好ましくは0.05~1.00nm/s、より好ましくは0.100~0.500nm/sとする。成膜速度が遅すぎると成膜速度を一定に保つことが難しくなり、一方、成膜速度が速すぎると、形成される薄膜の結晶性が悪くなり、表面に凹凸が生じてしまう。

【0120】なお、酸化性ガスの種類、その供給量、基板近傍の酸素分圧、基板の回転等の各種条件については、上記した強誘電体薄膜形成の場合と同様である。

【0121】酸化ジルコニウム系薄膜の上に希土類酸化物系薄膜を積層する場合、蒸発源として希土類元素だけを用いればよい。このときの酸化性ガスの導入条件や基板の温度条件等は、酸化ジルコニウム系薄膜の場合と同様とすればよい。両薄膜において同一の希土類元素を使用する場合には、酸化ジルコニウム系薄膜が所定の厚さに形成されたときにZrの供給を停止し、希土類金属だけを引き続いて供給することにより、連続して希土類酸化物系薄膜を形成することができる。また、酸化ジルコニウム系薄膜を傾斜構造とする場合には、Zrの供給量を徐々に減らし、最後にはゼロとして、希土類酸化物系薄膜の形成に移行すればよい。

【0122】絶縁性下地薄膜

中間薄膜上に絶縁性下地薄膜としてBaTiO₃膜を形成する場合について説明する。

【0123】中間薄膜成膜後、加熱および酸化性ガスの導入を続けながら、BaおよびTiを基板表面に供給することが好ましい。成膜時の蒸着基板の温度および成膜初期のBa/Ti供給量比は、BaTiO₃膜の配向性に影響を及ぼす。BaTiO₃膜、中間薄膜(Zr_{1-x}R_xO_{2-δ})およびSi(100)基板の結晶方位関係が、前述した好ましい関係、すなわち、BaTiO₃(001)//Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}(001)//Si(100)、かつBaTiO₃[100]/Zr_{1-x}R_xO_{2-δ}[100]/Si[010]となるようにするためには、BaTiO₃成膜時における加熱温度は800~1300℃、好ましくは900~1200℃が望ましい。また、成長初期のBa/Ti供給量比は、1~0、好ましくは1~0.8とすることが望ましい。すなわち、成長初期にはTi過剰にすることが好ましい。なお、Ba/Ti供給量比が0であるとは、成長初期にはTiのみの供給であってもよいことを示す。加熱温度が高すぎると、薄膜積層体に相互拡散が生じ、結晶性が低下してしまう。一方、加熱温度が低すぎたり、成長初期のBa/Ti比が適切でなかったりすると、形成されるBaTiO₃膜が目的とする(001)配向ではなく(110)配向になるか、または(001)配向BaTiO₃膜に(110)配向結晶が混在してしまう。成長初期には、供給されたBaが下地の酸化ジルコニウム系薄膜と反応して、目的の配向を有するBaTiO₃が得られにく

い。成長初期にTi過剰とするのは、Baと酸化ジルコニウムとの反応を避けるためである。なお、ここでいう成長初期とは、膜厚が1nm程度以下である範囲内である。

【0124】絶縁性下地薄膜形成時の成膜速度、酸化性ガスの種類、その供給量、基板近傍の酸素分圧、基板の回転等の各種条件については、上記した酸化ジルコニウム系薄膜形成の場合と同様である。

【0125】中間薄膜と絶縁性下地薄膜の上記形成方法は、上記した強誘電体薄膜の場合と同様に、従来の真空蒸着法、スパッタリング法、レーザーアブレーション法などとの比較において特に明確なように、不純物の介在の余地のない、しかも制御しやすい操作条件下で実施しうるため、再現性よく完全性が高い目的物を大面積で得るのに好適である。上記方法においてMBE装置を用いても、全く同様にして目的とする薄膜を得ることができる。

【0126】導電性下地薄膜

金属から構成する場合、蒸着により形成することが好ましい。蒸着時の基板温度は、500~750℃とすることが好ましい。基板温度が低すぎると、結晶性の高い膜が得られず、基板温度が高すぎると膜の表面の凹凸が大きくなってしまう。なお、蒸着時に真空槽内に微量の酸素を流しながらRFプラズマを導入することにより、さらに結晶性を向上させることができる。具体的には、例えばPt薄膜において、(001)配向中に(111)配向が混入することを防ぐ効果がある。

【0127】Inを含む酸化物または導電性ペロブスカイト酸化物から構成する場合、上記した強誘電体薄膜と絶縁性下地薄膜の形成方法を利用することが好ましく、この他、反応性多元蒸着法やスパッタ法を利用することもできる。

【0128】強誘電体薄膜

膜構造体中の強誘電体薄膜については、上記した強誘電体薄膜の製造方法により形成することが好ましい。

【0129】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を示し、本発明をさらに詳細に説明する。

【0130】<実施例1>表面が(100)面となるように切断、鏡面研磨した単結晶MgO円板(直径2インチ)の表面に、蒸着法によりPt(001)配向膜を形成して基板とし、この基板上に以下の手順で強誘電体薄膜を形成した。

【0131】まず、真空槽内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダーに上記基板を固定し、油拡散ポンプにより真空槽を10⁻⁶Torrまで排気した。

【0132】次いで、基板を600℃に加熱し、20rpmで回転させた。そして、ECR酸素源からラジカル酸素ガスを10cc/分の割合で導入し、基板上にPbO、TiO_x(x=1.67)およびGdをそれぞれの蒸発

源から蒸発させることにより、膜厚300nmのPb-Gd-Ti複合酸化物膜(PGT薄膜)を形成した。蒸発源からの供給は、 $PbO:Gd:TiO_x$ のモル比が2:0.1:1となるように制御しながら行った。すなわち、

$E(Pb/Ti) = 2.0$ 、
とした。

【0133】形成されたPGT薄膜の組成を蛍光X線分析により調べたところ、

$(Pb+Gd)/Ti = 1.02$ 、
 $Pb/(Pb+Gd) = 0.90$

であった。この組成では

$F(Pb/Ti) = 0.92$ 、
となるので、

$E(Pb/Ti)/F(Pb/Ti) = 2.2$
となる。

【0134】このPGT薄膜について、RHEEDによる評価を行った。図2に、このPGT薄膜のRHEEDパターンを示す。このときの電子線の入射方向は、MgO基板の[110]方向とした。この結果からわかるように、このPGT薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンである。このパターンとX線回折評価とから、形成されたPGT薄膜はペロブスカイト構造であって、c面配向のエピタキシャル膜であることが確認できた。また、この膜について、表面のほぼ全域にわたって10か所、JIS-B0610による十点平均粗さRz(基準長さL:500nm)を測定したところ、平均で6.3nm、最大で9.0nm、最小で1.3nmと平坦であった。

【0135】<実施例2>表面が(100)面となるように切断、鏡面研磨した単結晶Si(p型、比抵抗5Ωcm)円板(直径2インチ)を基板に用いた。鏡面研磨した表面は、40%フッ化アンモニウム水溶液によりエッチング洗浄を行った。この基板の表面に、以下に示す手順でZrO₂薄膜(中間薄膜)、BaTiO₃薄膜(絶縁性下地薄膜)および強誘電体薄膜をこの順で形成した。なお、各薄膜はX線回折およびRHEEDにより評価したが、評価に供した試料は、真空槽中における一連の薄膜形成工程の途中でそれぞれ取り出したものである。以下の実施例においても同様である。

【0136】まず、真空槽内に設置された回転および加熱機構を備えた基板ホルダーに上記基板を固定し、真空槽を10⁻⁶Torrまで油拡散ポンプにより排気した後、基板を20rpmで回転させ、酸素をノズルから25cc/分の割合で基板表面付近に導入しつつ、600℃に加熱した。これにより、厚さ約1nmのSi酸化物層を形成した。

【0137】次いで、基板を900℃に加熱し回転させた。回転数は20rpmとした。このとき、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入しながら、Zrを蒸発

源から供給することにより、1×1の表面構造を備えるSi表面処理基板を得た。Zrの供給量は、Zr酸化物の膜厚換算で5nmとした。

【0138】次に、基板温度900℃、基板回転数20rpm、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入した状態でZrを蒸発源から供給することにより、膜厚10nmのZrO₂薄膜を前記処理基板上に形成し、中間薄膜とした。

【0139】X線回折の結果、このZrO₂薄膜では(00L)反射のピークだけが認められ、また、(002)反射のロックングカーブの半値幅は0.7°であり、従来にない単一配向かつ高結晶性の膜であることがわかった。なお、(002)ピークは基板に由来するSi(200)ピークと重なっていたが、上記半値幅はSi(200)ピークを含む値である。

【0140】さらに、この薄膜についてRHEED測定を行ったところ、薄膜表面の回折パターンは、完全にストリークであるパターンであり、この完全にストリークであるパターンから、この薄膜がエピタキシャル膜であることが確認できた。この薄膜について上記と同様にRzを測定したところ、平均で0.80nm、最大で1.00nm、最小で0.08nmであり、分子レベルで平坦であることがわかった。

【0141】なお、ZrO₂薄膜の代わりに安定化ジルコニア薄膜を形成したところ、ZrO₂薄膜と同様な結晶性と表面性が得られた。また、ZrO₂薄膜およびYにより安定化した酸化ジルコニウム(YSZ)薄膜の抵抗率を測定した結果、ZrO₂薄膜はYSZ薄膜の5倍の高抵抗を示し、絶縁性に優れることが確認された。

【0142】次に、基板温度900℃、基板回転数20rpm、ノズルから酸素ガスを25cc/分の割合で導入した状態でBaとTiとを1:1の割合で蒸発源から供給することにより、膜厚50nmのBaTiO₃薄膜をZrO₂薄膜上に形成し、絶縁性下地薄膜とした。

【0143】このBaTiO₃薄膜についてX線回折を行ったところ、(00L)ピークだけが認められ、また、(002)反射のロックングカーブの半値幅は1.4°であり、(001)単一配向で高結晶性の膜であることが確認できた。

【0144】この薄膜をRHEED測定したところ、回折パターンは、完全にストリークであるパターンであり、エピタキシャル膜であることが確認された。

【0145】Si基板、ZrO₂薄膜およびBaTiO₃薄膜のそれぞれの結晶方位関係は、上記した各薄膜のX線回折の結果から、BaTiO₃(001)//ZrO₂(001)//Si(100)であることがわかった。また、各薄膜についてのRHEED測定を、電子線の入射方向を一定として行った結果、これらのRHEED測定から、BaTiO₃[100]//ZrO₂[100]//Si[010]であることが確認できた。

【0146】次に、実施例1と同様にして、膜厚300nmのPGT薄膜を形成した。

【0147】形成されたPGT薄膜の組成を蛍光X線分析により調べたところ、

$$(Pb+Gd)/Ti = 1.01, \\ Pb/(Pb+Gd) = 0.89$$

であった。この組成では

$$F(Pb/Ti) = 0.90,$$

となるので、

$$E(Pb/Ti)/F(Pb/Ti) = 2.2$$

となる。

【0148】このPGT薄膜について、RHEEDによる評価を行った。

【0149】図3にこの薄膜のRHEEDパターンを示す。このときの電子線の入射方向は、Si基板の[110]方向とした。この結果からわかるように、RHEEDパターンは、完全にストリークであるパターンである。このパターンとX線回折とから、形成されたPGT薄膜はペロブスカイト構造であって、c面配向のエピタキシャル膜であることが確認できた。また、上記と同様にしてRzを測定したところ、平均で3.0nm、最大で7.5nm、最小で0.9nmと平坦であった。

【0150】このPGT薄膜表面に、Pt電極を形成してMFIS構造とした。これを大気中において750℃で10分間アニールした後、基板裏面にオーミックのAl電極を形成し、C-V特性の評価を行った。結果を図4に示す。図4に示されるように、ヒステリシス特性が得られている。ヒステリシス幅は約0.8Vであった。次に、この特性を利用し、強誘電体薄膜をFETのゲート酸化膜に用いた素子を作製した。FETのゲート電圧を変化させ、ソース、ドレイン間の電流を測定したところ、0.7Vのメモリウインドウが得られ、不揮発性メモリ動作が確認された。PGT薄膜の誘電率は200程度であり、従来のPZTなどの強誘電体薄膜が1000程度であるのに対し小さいので、MFIS構造を有するゲート型の不揮発性メモリ用に最適であった。

【0151】＜実施例3＞実施例2と同じ単結晶Si基板上に、ZrO₂薄膜（中間薄膜）、BaTiO₃薄膜（絶縁性下地薄膜）、Pt薄膜（導電性下地薄膜）および強誘電体薄膜を、この順で形成した。

【0152】ZrO₂薄膜およびBaTiO₃薄膜は、実施例2と同様にして形成した。

【0153】次いで、BaTiO₃薄膜を表面に有する基板を700℃に加熱し、真空蒸着法により膜厚100nmのPt薄膜を形成した。Pt薄膜の形成に際しては、Pt(111)の混入を防ぐために、酸素ガスを3cc/分の割合で導入しながら、100WのRFプラズマを導入した。

【0154】この薄膜について、X線回折およびRHEEDにより評価を行った結果、(001)単一配向のエ

ピタキシャル膜であることが確認された。

【0155】次に、実施例1と同様にして、厚さ300nmのPGT薄膜を形成した。

【0156】形成されたPGT薄膜の組成を蛍光X線分析により調べたところ、

$$(Pb+Gd)/Ti = 1.07, \\ Pb/(Pb+Gd) = 0.90$$

であった。この組成では

$$F(Pb/Ti) = 0.96,$$

10 となるので、

$$E(Pb/Ti)/F(Pb/Ti) = 2.1$$

となる。

【0157】このPGT薄膜について、実施例2と同様にしてRHEED評価を行った。得られたRHEEDパターンを図5に示す。また、このPGT薄膜のX線回折図を、図6に示す。図6では、PGTのペロブスカイト構造のc面反射ピークだけが検出され、また、図5ではストリークパターンが認められることから、この薄膜は(001)単一配向のエピタキシャル膜であることが確認された。

【0158】次に、上記と同様にしてSi基板上にZrO₂薄膜、BaTiO₃薄膜およびPt薄膜を積層した後、表1に示す希土類元素を含む強誘電体薄膜を形成して、膜構造体サンプルを得た。これらの強誘電体薄膜の形成に際して、

$$E(Pb/Ti)/F(Pb/Ti) = 1.9 \sim 2.2$$

であった。表1には、各サンプルの強誘電体薄膜の種類の略称表示(PGT等)を示した。なお、表1には、上記したPGT薄膜を有するサンプルも記載してある。また、比較のために、同様な構造であって、強誘電体薄膜としてチタン酸鉛(Pt)薄膜を有するサンプルも作製した。また、基板による比較を行うために、実施例1で用いた基板(MgO上にPt(001)配向膜を有する基板)上にPt薄膜またはLa添加PT(PLT)薄膜を有するサンプルも作製した。各サンプルの強誘電体薄膜の組成を、表1に示す。

【0159】X線回折により、本発明サンプルの強誘電体薄膜はペロブスカイト結晶であり、サンプルNo. 14(PPT薄膜)では(001)配向と(100)配向とが混在しており、他の本発明サンプルでは(001)単一配向であることが確認できた。また、本発明サンプルの強誘電体薄膜のRHEEDパターンは、ストリーク状であった。したがって、サンプルNo. 14の強誘電体薄膜は、(001)配向と(100)配向とが混在しているが、膜面内で結晶軸が極めてよく揃っていることがわかり、その他の本発明サンプルの強誘電体薄膜は、エピタキシャル膜であることがわかった。

【0160】サンプルNo. 2(PPT薄膜)の強誘電体薄膜のRHEEDパターンおよびX線回折図をそれぞれ図7および図10に、サンプルNo. 7(PPT薄膜)の

強誘電体薄膜のRHEEDパターンおよびX線回折図をそれぞれ図8および図11に、サンプルNo. 8 (PDT薄膜)の強誘電体薄膜のRHEEDパターンおよびX線回折図をそれぞれ図9および図12に示す。

【0161】また、サンプルNo. 2 (PPT薄膜)を大気中において750℃で10分間アニールした後のX線回折図を、図13に示す。図10と図13との比較から、アニールにより(100)配向結晶が出現したことがわかる。

【0162】各サンプルの強誘電体薄膜表面に0.11 10 mmφのPt電極を形成し、大気中において750℃で10分間アニールした後、導電性下地薄膜であるPt薄膜からリードを取り出して、D-EヒステリシスをRT66A (ラジエントテクノロジー社製)により測定した。*

*この結果、本発明サンプルのすべてでヒステリシスが得られ、強誘電体分極特性を示した。代表してサンプルNo. 2 (PPT薄膜)、サンプルNo. 6 (PGT薄膜)、サンプルNo. 7 (PTT薄膜)のヒステリシスカーブを、それぞれ図14、15、16に示す。また、各サンプルの残留分極値Pr、抗電界(分極反転電圧)Ec、リーク特性を示す強誘電体薄膜の抵抗率、分極反転疲労特性を測定した。結果を表1に示す。なお、分極反転疲労特性は、10⁶回分極反転をくり返した後のバイアス0Vでの分極値Pr₁と、初期の分極値Pr₀との比(Pr₁/Pr₀)で示した。分極反転による劣化が激しいほど、疲労特性の値は小さくなる。

【0163】

【表1】

サンプル No.	種類	希土類 元素Rn	(Pb+Rn)/Ti (at 比)	Pb/(Pb+Rn) (at 比)	抵抗率 (Ωcm)	2Ec (V)	2Pr (μC/cm ²)	疲労特性 (%)
本発明例 (Si基板)								
1	FLT	La	1.03	0.89	2.02×10 ¹¹	2.9	29	72
2	PPT	Pr	1.00	0.92	1.01×10 ¹¹	2.8	30	75
3	PNT	Nd	1.08	0.88	5.25×10 ¹⁰	3.3	49	60
4	PST	Sm	1.06	0.91	1.43×10 ¹¹	4.1	48	63
5	PET	Eu	1.13	0.91	1.40×10 ¹¹	4.9	59	65
6	PGT	Gd	1.07	0.90	6.56×10 ¹⁰	4.2	41	70
7	PTT	Tb	1.02	0.91	8.57×10 ¹⁰	3.7	23	80
8	PDT	Dy	1.16	0.88	1.70×10 ¹¹	2.7	8.6	80
9	PHT	Ho	1.03	0.91	3.48×10 ¹⁰	3.9	26	79
10	PErT	Er	1.15	0.87	8.50×10 ¹⁰	2.7	6.8	90
11	PYbT	Yb	1.11	0.90	3.03×10 ¹⁰	1.8	3.0	90
12	PYT	Y	1.11	0.86	9.32×10 ¹⁰	2.5	8.5	90
13	PPGT	Pr, Gd	1.06	0.90	1.02×10 ¹¹	2.8	31	76
14	PPT	Pr	1.02	0.96	3.86×10 ¹⁰	4.4	57.8	62
15	PPT	Pr	1.06	0.83	6.49×10 ¹¹	0.9	4.5	78
比較例 (Si基板)								
16	PT	tL	1.06	1.0	1.99×10 ¹⁰	6.2	60	45
比較例 (MgO基板)								
17	PT	tL	1.01	1.0	リーク	測定不能	測定不能	測定不能
18	PLT	La	1.03	0.89	リーク	測定不能	測定不能	測定不能

【0164】表1から明らかなように、所定の希土類元素を添加した強誘電体薄膜を有する本発明サンプルは、希土類元素を添加していないチタン酸鉛薄膜を有する比較サンプルに比べ、Ecを効果的に下げることが成功している。また、本発明サンプルは、リーク特性、疲労特性が比較サンプルよりも優れていることがわかる。また、MgO基板上にLaを添加した強誘電体薄膜を形成した場合、リークが激しく強誘電体特性が得られないことがわかる。

【0165】表1に示す比較例のPT薄膜(サンプルN

50
o. 16)の誘電率は510であったが、表1に示す本発明サンプルの強誘電体薄膜の誘電率は196~626であり、PT薄膜と同等以下の十分に低い誘電率が得られた。

【0166】なお、導電下地薄膜としてIr薄膜などの他の金属薄膜を用いた場合でも、上記と同様な結果が得られた。

【0167】また、中間薄膜としてZrO₂薄膜と希土類酸化物薄膜とを積層したものを用いた場合でも、上記と同様な結果が得られた。

【0168】また、上記実施例で作製した膜構造体を、前述した記録媒体に適用したところ、AFMプローブによる記録再生が可能であった。

【0169】

【発明の効果】本発明における強誘電体薄膜は、所定の希土類元素を添加した鉛系強誘電体材料からなり、その優れた強誘電体特性を利用することにより、不揮発性メモリ、赤外線センサ、光変調器、光スイッチOEIC、記録媒体などに応用することができる。特に、MFIS構造やMFMI S構造を有するゲート型不揮発性メモリや、AFM等のプローブにより記録を行う記録媒体用途に最適なものである。

【0170】本発明の製造方法は、優れた強誘電体特性を有する薄膜の実現を可能としたものであり、不純物の介在の余地のない、制御しやすい操作条件で、直径2インチ以上の大面積にわたって高品質な鉛系強誘電体薄膜を再現性よく形成することができる。しかも、このような薄膜を半導体応用上重要であるSi基板上に作製可能としたもので、工業的に利用価値の高いものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の強誘電体薄膜の製造方法に用いられる蒸着装置の一例を示す図である。

【図2】結晶構造を示す図面代用写真であって、MgO(100)基板上に形成したPt(001)薄膜の上に形成したPGT薄膜のRHEEDパターンである。電子線の入射方向は、MgO[100]方向である。

【図3】結晶構造を示す図面代用写真であって、BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造上に形成したPGT薄膜のRHEEDパターンである。電子線の入射方向は、Si[110]方向である。

【図4】PGT強誘電体薄膜を用いたMFIS構造のC-V特性である。

【図5】結晶構造を示す図面代用写真であって、Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPGT薄膜のRHEEDパターンである。電子線の入射方向は、Si[110]方向である。

【図6】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPGT薄膜のX線回折図である。

【図7】結晶構造を示す図面代用写真であって、Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPPT薄膜のRHEEDパターンである。電子線の入射方向は、Si[110]方向である。

【図8】結晶構造を示す図面代用写真であって、Pt

(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPTT薄膜のRHEEDパターンである。電子線の入射方向は、Si[110]方向である。

【図9】結晶構造を示す図面代用写真であって、Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPDT薄膜のRHEEDパターンである。電子線の入射方向は、Si[110]方向である。

10 【図10】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPPT薄膜のX線回折図である。

【図11】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPTT薄膜のX線回折図である。

【図12】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPDT薄膜のX線回折図である。

20 【図13】図10のPPT薄膜のアニール後のX線回折図である。

【図14】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPPT薄膜のD-Eヒステリシス特性である。

【図15】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPGT薄膜のD-Eヒステリシス特性である。

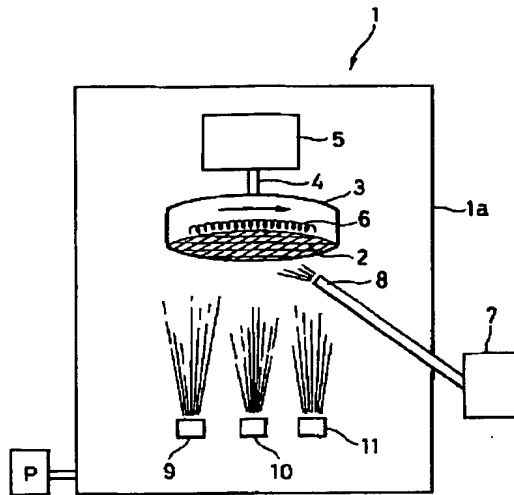
【図16】Pt(001)/BaTiO₃(001)/ZrO₂(001)/Si(100)構造の上に形成したPTT薄膜のD-Eヒステリシス特性である。

30 【図17】(a)は1×1の表面構造のRHEEDパターンを示す模式図であり、(b)は2×1、1×2あるいはこれらが混在している場合のRHEEDパターンを示す模式図である。

【符号の説明】

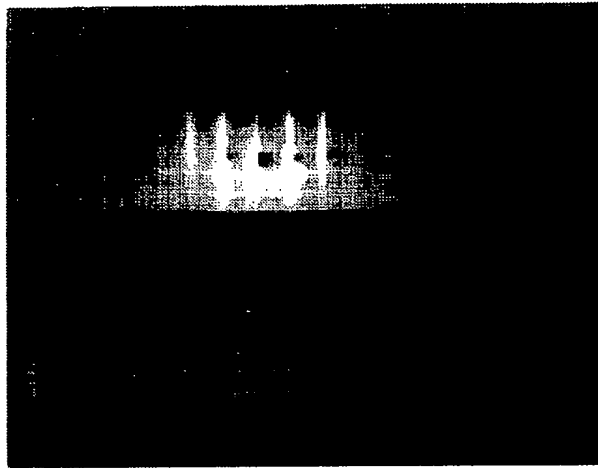
- 1 蒸着装置
- 1a 真空槽
- 2 基板
- 3 ホルダ
- 4 回転軸
- 5 モータ
- 6 ヒータ
- 7 酸化性ガス供給装置
- 8 酸化性ガス供給口
- 9 PbO蒸発部
- 10 TiO_x蒸発部
- 11 希土類元素蒸発部

【図1】



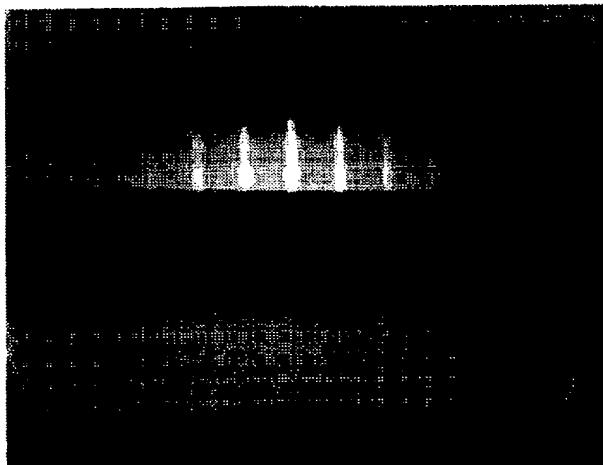
【図2】

図面代用写真



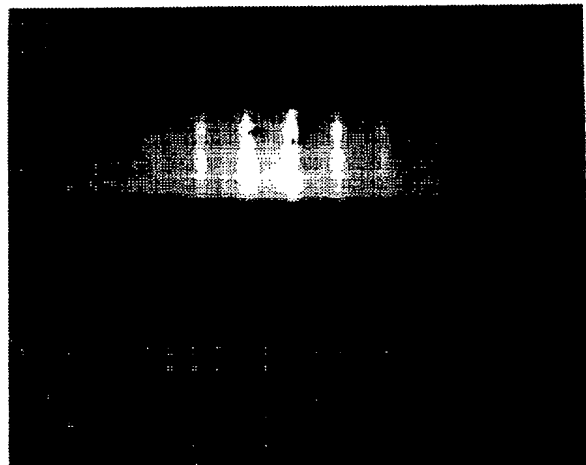
【図3】

図面代用写真

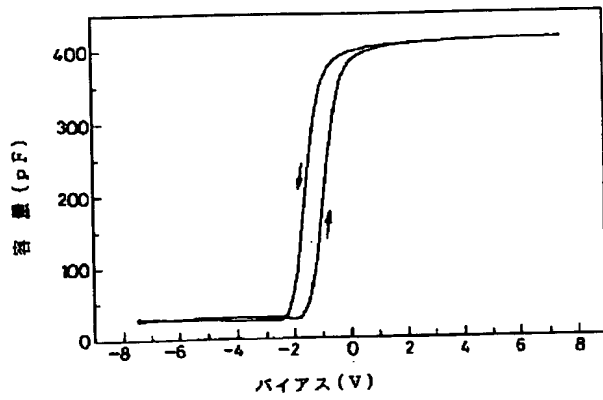


【図5】

図面代用写真

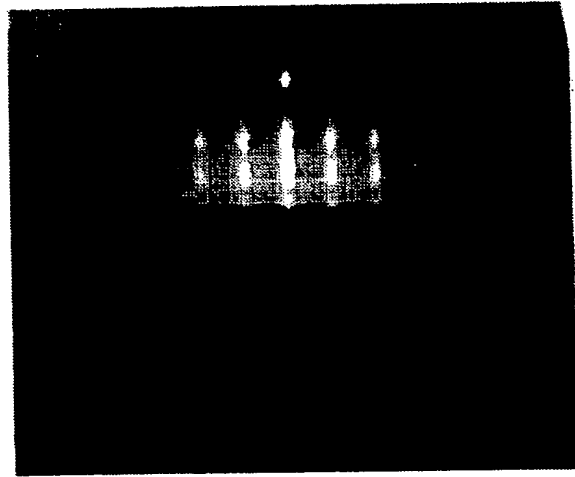


【図4】

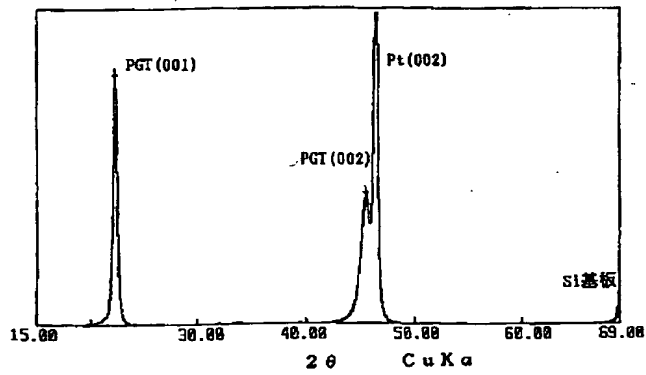


【図8】

図面代用写真

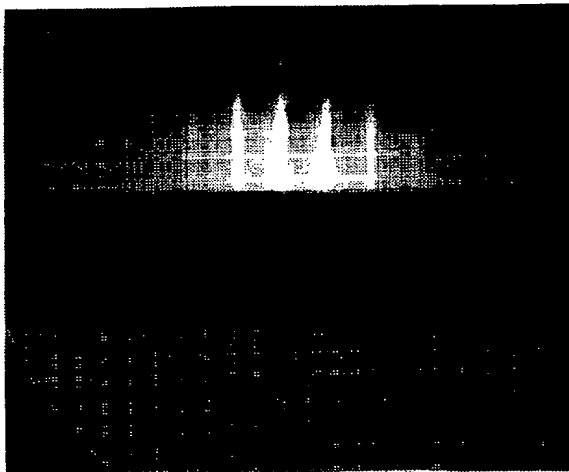


【図6】

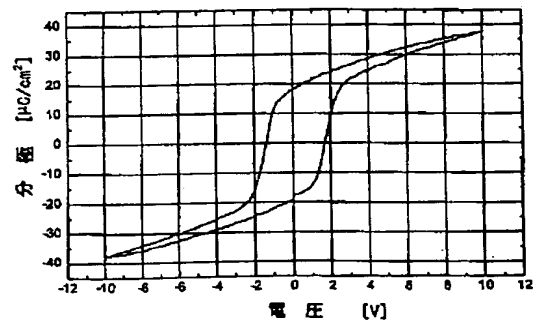


【図7】

図面代用写真

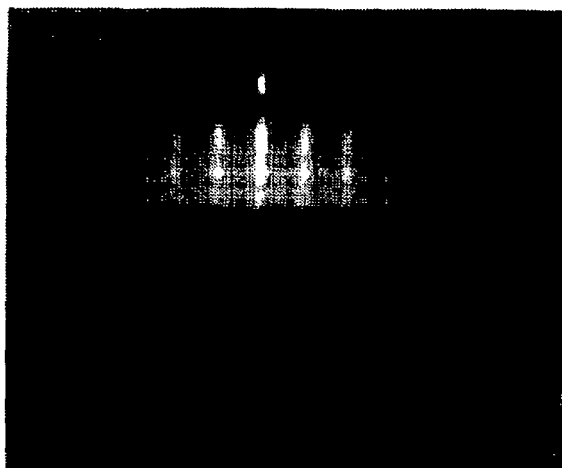


【図14】

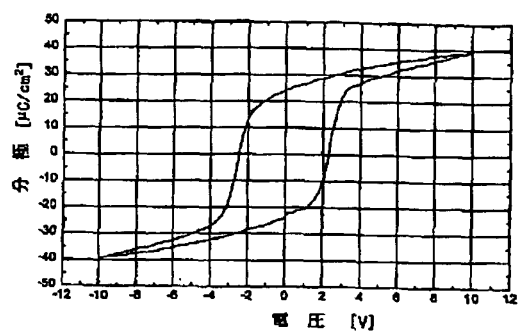


【図9】

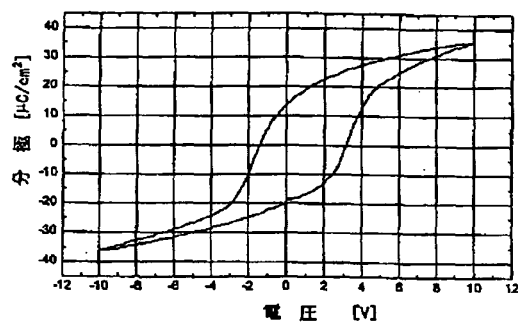
図面代用写真



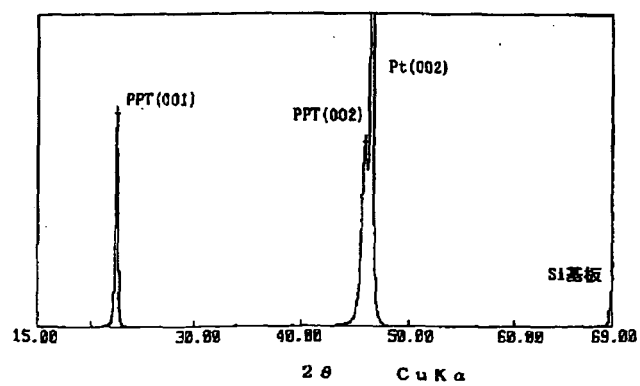
【図15】



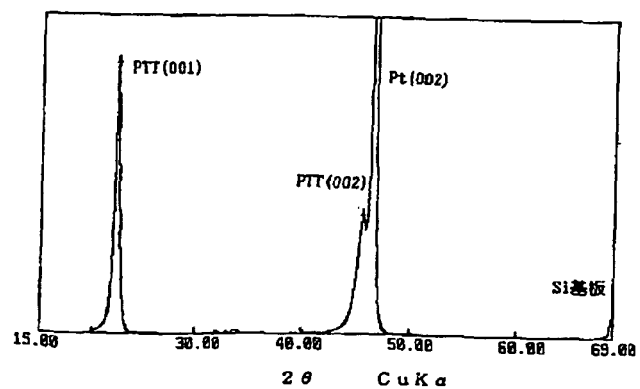
【図16】



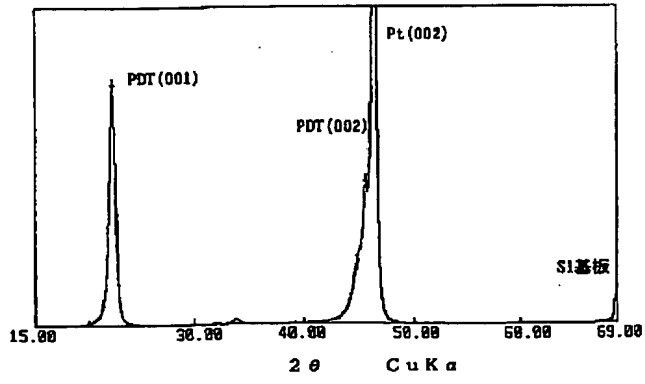
【図10】



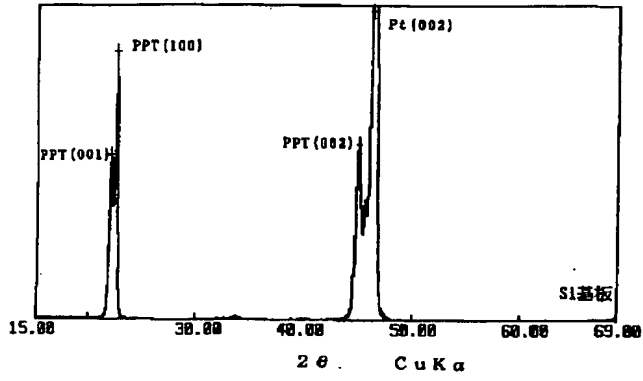
【図11】



【図12】

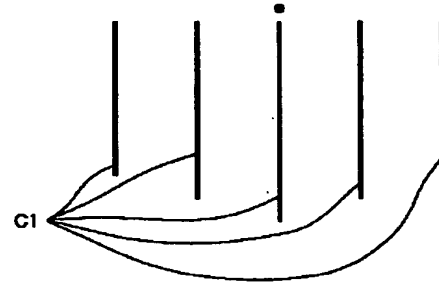


【図13】

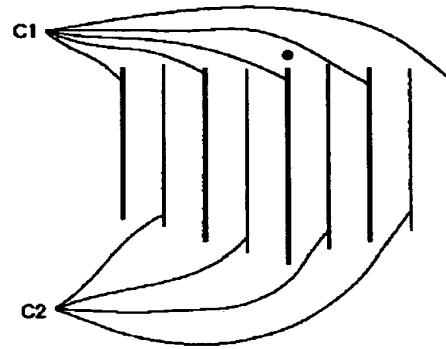


【図17】

(a)



(b)



* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

- [Claim 1] The composite-construction object of the stabilized-zirconia thin film and single-crystal-silicon base which are characterized by what is done in general for the equivalent content of the stabilizing agent to which the aforementioned stabilized-zirconia thin film becomes a single-crystal-silicon semiconductor base from the oxide of a low valence metal rather than the valence tetravalence of Zr in the composite-construction object which grew the stabilized-zirconia thin film (ZrO_2), and the oxygen ion hole disappearance agent which consists of an oxide of a valence metal higher than the valence tetravalence of Above Zr.
- [Claim 2] It is the composite-construction object of the stabilized-zirconia thin film and single-crystal-silicon base according to claim 1 which are characterized by what the valence of the oxide metal of the aforementioned oxygen ion hole disappearance agent is pentavalence when the valence of the oxide metal of the aforementioned stabilizing agent is trivalent.
- [Claim 3] The aforementioned stabilizing agent is Y_2O_3 or Sm_2O_3 , or it is the mixture of Y_2O_3 and Sm_2O_3 . The composite-construction object of the stabilized-zirconia thin film and single-crystal-silicon base according to claim 2 which are characterized by what the aforementioned oxygen ion hole disappearance agent is Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , or V_2O_5 , or is been the mixture containing two or more of Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , and V_2O_5 sorts.
- [Claim 4] It is the composite-construction object of the stabilized-zirconia thin film and single-crystal-silicon base according to claim 1 which are characterized by what the valence of the oxide metal of the aforementioned oxygen ion hole disappearance agent is 6 ** when the valence of the oxide metal of the aforementioned stabilizing agent is divalent.
- [Claim 5] The composite-construction object of the stabilized-zirconia thin film given in claim 4 term and single-crystal-silicon base to which the aforementioned stabilizing agent is characterized by CaO and the aforementioned oxygen ion hole disappearance agent consisting of WO_3 or MoO_3 .
- [Claim 6] The composite-construction object of a stabilized-zirconia thin film given in any of the claim 1 to which concentration of the aforementioned stabilizing agent and an oxygen ion disappearance agent is characterized by five-mol % - 30-mol the thing which it is the value of the range it is [range] %, or a claim 5 they are, and a single-crystal-silicon base.
- [Claim 7] The composite-construction object of a stabilized-zirconia thin film given in any of the claim 1 to which this stabilized-zirconia thin film is characterized by being the single crystal film which is carrying out hetero-epitaxial growth at this single-crystal-silicon semiconductor base in the composite-construction object which grew up the stabilized-zirconia thin film to be a single-crystal-silicon semiconductor base, or a claim 6 they are, and a single-crystal-silicon base.
- [Claim 8] How to manufacture the composite-construction object of a stabilized-zirconia thin film given in any of the aforementioned claim 1 characterized by providing the following, or a claim 7 they are, and a single-crystal-silicon base. The process which removes and washes the natural oxidation film of the front face of this single-crystal-silicon semiconductor base. The process which equips a vacuum deposition tub with the base after this washing promptly, without making a natural oxidation film

generate, and is exhausted to 10~8 or less Torrs, and the process which forms a stabilized-zirconia thin film on this single-crystal-silicon substrate by the one membrane formation method chosen in this vacuum deposition tub from the electron-beam-evaporation method, the ion beam sputtering method, and the laser ablation method.

[Claim 9] The manufacture method of a composite-construction object according to claim 8 that it is characterized by what is done for pressurization plastic surgery at the shape of a disk after the vacuum evaporatio target used by the describing [above] electron-beam-evaporation method, the ion beam sputtering method, and the laser ablation method mixes each powder of the aforementioned stabilizing agent, an oxygen ion hole disappearance agent, and a zirconia at a rate to predetermined.

[Claim 10] It is the manufacture method of the composite-construction object according to claim 8 or 9 characterized by forming membranes in a high vacuum, introducing oxygen or the oxygen containing ozone into a vacuum evaporatio tub from the exterior in the place where thickness amounted to 3nm in general, and forming membranes succeedingly the early stages of vacuum evaporatio in the formation process of the stabilized-zirconia thin film by each aforementioned membrane formation method.

[Claim 11] How to manufacture the composite-construction object of a stabilized-zirconia thin film given in any of the aforementioned claim 1 characterized by providing the following, or a claim 7 they are, and a single-crystal-silicon base. The process which removes and washes the natural oxidation film of the front face of this single-crystal-silicon semiconductor base. The process which equips a reactor with the base after this washing promptly, without making a natural oxidation film generate, and is exhausted to 10~6 or less Torrs, and the process which forms a stabilized-zirconia thin film on this single-crystal-silicon substrate by the chemical-vapor-deposition method in this reactor.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[The technical field to which invention belongs] this invention relates to good stabilized-zirconia thin film / single-crystal-silicon composite-construction object without an ion drift, and its manufacture method.

[0002]

[Description of the Prior Art] Zirconia: Since the melting point has the insulation which was equipped with 2700 degrees C and the strong corrosion resistance [as opposed to / it is high and / being mechanically tough not only but chemicals], and was excellent, and the high dielectric constant, as for ZrO_2 , it is applied in various industrial fields. Although it is known by the pure zirconia from three kinds of polymorphisms, i.e., an elevated temperature, that there are a cubic, a tetragonal phase, and monoclinic system, since a phase transition is carried out to the low crystal system of symmetric property by the fall of temperature, a cubic useful single crystal is not obtained in ordinary temperature on application. However, if divalent and a trivalent metallic oxide are made to dissolve to this, a crystal is stabilized and the cubic region which is a parent phase can be lowered to near a room temperature. The zirconia of such cubic system is made to name a "stabilized zirconia" generically below.

[0003] Yttria-stabilized-zirconia: YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) stabilized by yttria: Y_2O_3 as a stabilized zirconia, and Samaria: The Samaria stabilized zirconia (SSZ) stabilized by Sm_2O_3 or the calcium stabilized zirconia (CSZ) stabilized with the calcium oxide is reported.

[0004] Moreover, making it grow epitaxially to up to an c-Si substrate by the internal and external researcher in recent years was studied from lattice constant $a_0=0.51-0.52nm$ of a stabilized zirconia being close to lattice constant $a_0=0.54nm$ of single-crystal-silicon (cubic): c-Si, and it has already succeeded with membrane formation meanses, such as an electron-beam-evaporation method, the ion beam sputtering method, and the laser ablation method. If an example is given, the purport that it succeeded in generating the YSZ epitaxial film which carried out c axis orientation to Si (100) substrate by the electron-beam-evaporation method is reported to ""Japanese Journal of Applied Physics, such as Fukumoto, "27, 1988, and L1404."

[0005] Generally, since it is easy to carry out counter diffusion and is easy to generate amorphous SiO_2 on a front face comparatively easily [in an oxidizing atmosphere], it is not easy Si other materials, solid phase reaction, or to carry out hetero-epitaxial growth. Therefore, the research result in which a stabilized zirconia can be grown epitaxially on Si was very useful to exploitation of new Si semiconductor technology.

[0006] moreover, a stabilized zirconia and other groups of a certain -- it is the fact which should be especially mentioned in a crystallography-relation with a crystal that one half of the length ($-0.36nm$) or a axial lengths of $\langle 110 \rangle$ axial lengths of a stabilized zirconia are almost equal to a of the following cubics or tetragonal crystallines, and b axial length here -- a group -- a crystalline -- ** platinum [:P] t ($a_0=0.39nm$) and iridium: -- metals, such as Ir ($a_0=0.38nm$), -- ** Lead titanate :P b TiO_3 ($a_0=0.39nm$) and titanium lead zirconate :P Tetragonal perovskite ferroelectrics, such as b ($Zr_xTi_{1-x}O_3$) (abbreviated

names PZT and a δ = about 0.39nm), ** Yttrium-oxide barium copper : they are semiconductors, such as dielectrics (usual state), such as tetragonal high-temperature superconductors, such as YBa₃Cu₃O_{7-x} (abbreviated name YBCO), **SrTiO₃, and BaF₂, **Si, and germanium, etc.

[0007] The above-mentioned fact has suggested possibility that such various material can be grown epitaxially, on a stabilized-zirconia single crystal substrate. On the single crystal (100) YSZ substrate, YBa₃Cu₃O_{7-x} (for example, G.A.Samara, Journal of Applied Physics, 68, 1990, 4214.) of c axis orientation and the epitaxial film of Si (for example, H.M.Masasevit et al., Journal of the Electrochemical Society, 130, 1983, 1752.) are actually obtained. Moreover, the artificer of this application has succeeded in obtaining Pb(Zr_xTi_{1-x})O₃ film which grew epitaxially on the single crystal YSZ (100) substrate or the single crystal SSZ (100) substrate, and Pt film (both c axis orientation) in the recent experiment.

[0008] Moreover, that various films like the aforementioned **-* can be grown epitaxially to a single crystal stabilized-zirconia substrate means that the film of ** - ** can be grown epitaxially also on a single crystal stabilized-zirconia film. In this way, it became possible to carry out epitaxial formation of the various single crystal thin film materials on a single crystal Si substrate through an oxide epitaxial film called a stabilized zirconia.

[0009] The field of the functional integrated circuit explained below is observing this new technology most now. In recent years, the attempt highly motivated which is going to carry high-performance material, such as a ferroelectric thin film, a high-temperature superconductor thin film, and a semiconductor thin film, in Si semiconductor integrated circuit substrate has come to be performed actively. This has the intention of realization of the functional high integrated circuit having high-speed data processing of the special function which cannot be attained, and Si integrated circuit of added value in old circuitry, such as a polarization reversal property, pyroelectricity, piezoelectric, superconductivity nature, and light and an elevated-temperature semiconductor property.

[0010] A functional thin film shows the above interesting physical properties, when it becomes a crystalline in many cases. Therefore, in the functional integrated circuit, in order are the most efficient and to use the performance for high sensitivity most, technology which generates the film made to single-crystal-size is desired strongly. Moreover, in a ferroelectric, since the polarization reversal property, pyroelectricity, and piezoelectric show a crystal anisotropy strongly, the device which carries out orientation is also required for the specific direction in which a property appears. Generally, it is difficult to generate a single crystal film to an amorphous base or a polycrystal base. In order to solve this problem, the base of the crystal structure (or lattice constant) of the single crystal film which is going to grow, and the similar crystal structure is used, and the method of carrying out hetero-epitaxial growth on this is learned. In order to apply this method by the functional integrated circuit, a part of Si substrate which is the only single crystal object is exposed, and a functional device is built by making this into a base.

[0011] Although the structure of a functional device is various, there are many applications and vital structures are the things of the structure which formed a functional thin film and other films in Si base (information-separator structure) in which the insulator layer (I) was formed practically. For example, the MFIS type replaced with the laminating thin film object which contains much more ferroelectric film (F= functionality thin film) at least on the "I" section of a (Metal M)-(insulator layer I)-semiconductor (S) transistor or MFMIS type non-volatile memory, a pyroelectric sensor, a piezo-electric sensor, etc. are the good example. Moreover, the (high-temperature superconductor F) wiring integrated circuit which aimed at the low power and the high-speed operation is another example. High-temperature superconductor wiring is arranged on an insulating body membrane / Si substrate (information-separator structure) except for the contact section here. In addition, the so-called SOI type MOS device which carried out single crystal semiconductor film (F=S) formation through the insulating body membrane on the single crystal Si substrate will also be added to an example. This device is very important when realizing the integrated circuit of high speed, quantity accumulation, and quantity radiation resistance, and the structure is MOF(=S) information separator. Thus, information-separator composite-construction object is one of the basic structures for building a functional thin film and a functional

device on Si integrated-circuit substrate.

[0012] In order to build the functional device which contains the functional thin film of a single crystal in this information-separator structure base, it is necessary to transmit the crystallinity of Si substrate by the hetero epitaxy to the functional thin film formed in the upper part. For that, I layers at least need to be the insulator layers grown epitaxially. Since the aforementioned stabilized-zirconia film (even inside YSZ film) is what fills the above functions, it attracts attention.

[0013] As mentioned above, since the stabilized zirconia / c-Si composite-construction object is equipped with the requirements as a base for realizing a functional integrated circuit etc., it is very useful. However, in order to actually use this, you have to solve the "ion drift" problem explained in detail below.

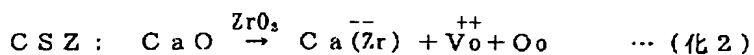
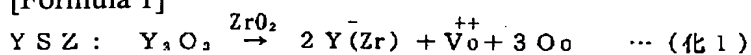
[0014] Drawing 5 is the property view showing the result which measured the C-V property of the MIS capacity which consists of aluminum electrode layer / a single crystal stabilized-zirconia film / c-Si about various trace speeds SR (=1-0.001v/second). The property of drawing 5 is the result of maintaining voltage for 30 minutes again, reversing a sweep direction after that, and carrying out a pressure up towards 5V, when it carried out in the pressure-lowering direction at the step of 0.1V and -5V were reached, after maintaining the sweep of gate bias voltage for 30 minutes to 5V. In addition, a test frequency is a 1MHz sine wave.

[0015] It turns out that the hysteresis of the circumference of a clock has arisen in the property of the pressure-lowering direction, and the property of the direction of a pressure up in the result of drawing 5. It is shown that the ion which can move by electric field into a single crystal stabilized-zirconia film exists, and this is carrying out the drift of this hysteresis. In addition, an SR>1v/second C-V property (illustration abbreviation) does not change with SR=1v/second it. Moreover, since the hysteresis has disappeared less than [an SR=0.005v/second], it is understood that the response of a movable ion is distributed over the range for several second - number 100 seconds. Hereafter, the amount degree [of ion drift]: ΔV [V] Becoming is defined as a standard which measures the grade of the ion drift of a composite-construction object. ΔV is the maximum width of the hysteresis observed in a C-V property like drawing 5 which SR was changed and was acquired.

[0016] According to the latest zirconia research, it is known that such an ion drift will happen when the oxygen ion hole produced inevitably is induced external electric field by introduction of a stabilizing agent and moves into a zirconia crystal by it. If this is explained in detail to a slight degree, in order that metal ion A²⁺ divalent [of a stabilizing agent] or trivalent and A³⁺ may replace by the tetravalent Zr⁴⁺ ion of ZrO₂ crystal, may go into a cation grid position and may maintain electrical neutrality, by stabilized-zirconia:ASZ (A is the metallic element of a stabilizing agent), oxygen ion hole:Vo will be formed according to the valence of ion replaced by the addition. When the generation reaction of such a lattice defect is expressed about YSZ and CSZ, it comes to be shown in the following (** 1) formula.

[0017]

[Formula 1]



[0018] however, calcium which replaced Y replaced by Y(Zr):Zr by display calcium(Zr):Zr -- the display "+":positive number of effective charge -- as the Ming kana from the "-":negative number of effective charge above-mentioned (** 1) formula If a trivalent metal ion like Y replaces two tetravalent Zr ion, one oxygen ion hole will be generated, and if a divalent metal ion like calcium replaces one Zr ion, one oxygen ion hole will be generated. If electric field are impressed, this oxygen ion hole will be served like a positive movable ion, and will move in the direction of electric field.

[0019] Drawing 6 (a) - (c) is drawing on which the cubic CSZ stabilized-zirconia single crystal was drawn in two-dimensional ** type view. In this, "***" expresses the oxygen ion hole. If right electric-

field: E is now impressed toward a top from under space, it sees from an oxygen ion hole and the maximum contiguity oxygen ion of the electric-field lower part can move towards a hole. If it actually moves, as shown in (b), an oxygen ion hole will move to the position of the oxygen ion which existed origin. Toward the hole from which it moved to the new position, the maximum contiguity oxygen ion which exists poor moves again, as shown in (c). Thus, an oxygen ion hole moves in the direction of electric field. When there are electric field, the oxygen ion by which it was electrified moves to electric field and an opposite direction through a hole, and the hole by which it was electrified drifts toward the direction of electric field relatively. This is an ion drift.

[0020]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Since such an ion drift (existence and *****) of a stabilized-zirconia film made instability the surface potential of Si semiconductor substrate which is downward, and the property of the functional device formed in the upper part over the long time (0.1 seconds - 1000 seconds), it is very detrimental and had become the big hindrance of realization of the functional integrated circuit which made the base the single crystal stabilized-zirconia film / c-Si composite-construction object.

[0021] this invention aims at offering the single crystal stabilized-zirconia film / c-Si composite-construction object which was made in order to solve the trouble of such conventional technology, and does not have an ion drift, and its manufacture method.

[0022]

[Means for Solving the Problem] In order to attain the above-mentioned purpose, in this invention, it constitutes so that it may indicate to a claim. That is, in invention according to claim 1, it is made the composition which arranges the single crystal stabilized zirconia of the new composition containing the oxide (a hole disappearance agent is called hereafter) of the metal which has a valence higher than Zr on c-Si as structure of a composite-construction object. Moreover, invention according to claim 2 to 7 shows the example of composition of each component of a claim 1.

[0023] Moreover, a claim 8 - a claim 11 are the examples of the manufacture method of the above-mentioned composite-construction object, and after they remove the natural oxidation film of Si semiconductor base front face, they form a stabilized-zirconia thin film on this by the electron-beam-evaporation method or ion beam sputtering, the laser ablation method, and the chemical vapor growth.

[0024] In the stabilized-zirconia film / c-Si composite-construction object of this invention, the oxygen ion hole disappearance agent newly added to a stabilized zirconia carries out the operation which removes the oxygen ion hole of a stabilized-zirconia film. Therefore, since the ion hole which should carry out a drift is lost out of a stabilized-zirconia crystalline, this invention can solve the ion drift problem which was the trouble of the conventional technology. Furthermore, still, even if a stabilized-zirconia film adds a hole disappearance agent, since the crystal structure row quality of cubic system is maintained, the function as a base for epitaxial film formation of the various material containing high-performance material is not spoiled at all.

[0025]

[Effect of the Invention] The outstanding effect that an oxygen ion hole is removed from a stabilized-zirconia thin film, and the ion drift problem solving of it can carry out by it is acquired by having considered as the composition which carries out the equivalent content of the stabilizing agent which becomes a single-crystal-silicon semiconductor base from the oxide of a low valence metal rather than tetravalence in the composite-construction object which grew the cubic stabilized-zirconia thin film at a stabilized-zirconia thin film, and the oxygen ion hole disappearance agent which consist of an oxide of a valence metal higher than tetravalence according to this invention.

[0026] Moreover, in the method using the electron-beam-evaporation equipment indicated in the gestalt (example 3) of operation of the 1st of the manufacture method, since the stabilized zirconia is formed by the cheap membrane formation means of electron-beam-evaporation equipment, compared with other forming-membranes methods, there is an advantage that a composite-construction object can be manufactured by the low price.

[0027] Moreover, since the method indicated in the gestalt (example 4) of operation of the 2nd of the

manufacture method can be formed at the low temperature of 450 degrees C as compared with other examples, when the material and structure of non-thermal resistance are formed in Si base before membrane formation, it has the feature of being very effective.

[0028] Moreover, since the method indicated in the form (example 5) of operation of the 3rd of the manufacture method is equipped with the special feature that composition of the metallic element of a stabilized-zirconia film becomes equal to composition of the metallic element of a target, it can use the optimum conditions acquired with a certain laser ablation membrane formation equipment as a thing of other laser ablation membrane formation equipments. In case this starts the large-scale membrane formation equipment for production, it demonstrates the usefulness that the time which optimization takes can be saved.

[0029] Moreover, as for the gestalt (example 6) of operation of the 4th of the manufacture method, Si single crystal base with detailed irregularity also has the outstanding feature that the high stabilized-zirconia film of covering nature can be offered.

[0030]

[Embodiments of the Invention] Hereafter, the example of the manufacture method of the composition of the composite-construction object of the stabilized-zirconia thin film and base concerning this invention and this composition is explained in detail using drawing. In addition, in the following drawings, all the objects of the same number are the same objects, and the object explained to the detail at once will be stopped for explaining briefly in next drawing.

[0031] (1) Gestalt of operation of the 1st of a composite-construction object <Example 1> drawing 1 is the ** type view-important section cross section showing the gestalt of operation of the 1st of the composite-construction object concerning this invention. In drawing 1, 1 is a single crystal Si (100) substrate. 2 is a cubic epitaxial stabilized-zirconia thin film, and the stabilizing agent which consists of trivalent metallic-oxide Y_2O_3 , Sm_2O_3 , or these mixture, and the pentavalent metallic oxide Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , V_2O_5 or the hole disappearance agent that consists of these mixture is added in this. The concentration of a stabilizing agent and a hole disappearance agent is equal in general, and is between five-mol% - 25-mol%. A stabilizing agent and a hole disappearance agent are added on that spot at the time of epitaxial growth. Although epitaxial membrane formation of this cubic epitaxial stabilized-zirconia thin film 2 is carried out by one method chosen as arbitration from the electron-beam-evaporation method, the ion beam sputtering method, the laser ablation method, and the chemical-vapor-deposition method, detailed explanation of the forming-membranes method is given in the example of the below-mentioned manufacture method.

[0032] (2) Form of operation of the 2nd of a composite-construction object <Example 2> drawing 2 is the ** type view-important section cross section showing the form of operation of the 2nd of the composite-construction object concerning this invention. In drawing 2, 1 is a single crystal Si (100) substrate. 2' is a cubic epitaxial stabilized-zirconia thin film, and the stabilizing agent which consists of a divalent metallic oxide CaO , and the hole disappearance agent which consists of a metallic oxide WO_3 of 6 ** or MoO_3 are added in this. The concentration of a stabilizing agent and a hole disappearance agent is equal in general, and is between eight-mol% - 30-mol%. A stabilizing agent and a hole disappearance agent are added on that spot at the time of epitaxial growth. Although epitaxial membrane formation of it is carried out by law while cubic epitaxial stabilized-zirconia thin film 2' was chosen from the electron-beam-evaporation method, the ion beam sputtering method, the laser ablation method, and the chemical-vapor-deposition method, detailed explanation of the forming-membranes method is given in the example of the below-mentioned manufacture method.

[0033] (3) Form of implementation of the 1st of the manufacture method of a composite-construction object <Example 3> The manufacture method of realizing complex structure indicated to drawing 1 here by the electron-beam-evaporation method is explained. First, the surface contamination and surface natural oxidation object of the Si substrate 1 are removed by RCA washing (traditional Si substrate cleaning method which consists of washing SC 2 by the mixed liquor of washing SC 1 and the hydrochloric acid by the mixed liquor of aqueous ammonia and hydrogen peroxide solution, and hydrogen peroxide solution), and rare fluoric acid washing (cleaning method which carries out a rinse

and which is dried with pure water after being immersed in HF solution of concentration for dozens seconds 5%).

[0034] The stabilized-zirconia film 2 (it outlines like YSZ:Ta below) by which continued, and was stabilized by yttrium-oxide Y₂O₃ on the Si substrate 1, and hole disappearance was carried out by tantalum oxide Ta₂O₅ is formed by the electron-beam-evaporation method. The target of vacuum evaporation is the tablet which mixed 2OY₃ powder, ZrO₂ powder, and 2OTa₅ powder to x:(1-x-y):y by the mole ratio, and was orthopedically operated with the hotpress in the shape of a disk (the diameter of 15mm, thickness of 7mm). They are x = about 9% and y = about 15% here. The mol concentration of Ta₂O₅ of a tablet is relatively based on the situation that large one has slow evaporation of Ta₂O₅ compared with Y₂O₃ or ZrO₂ compared with Y₂O₃.

[0035] If the procedure of membrane formation is explained, first, Haas (= tablet restoration place) will be filled up with a tablet, the Si substrate 1 which carried out [above-mentioned] washing will be immediately installed in the substrate electrode holder in a vacuum evaporationo tub, and the inside of a vacuum evaporationo tub will be exhausted. This electrode holder has the capacity to heat a substrate to the temperature from ordinary temperature to 1000 degrees C, kept sufficient distance from from [which was contained by Haas in a vacuum evaporationo tub / vacuum evaporationo], and has opposed. Exhaust air of vacuum evaporationo equipment is powerful, and an internal pressure can be decompressed to 10⁻⁹ or less Torrs. If the pressure of a vacuum evaporationo tub reaches 10⁻⁶Torr, substrate temperature will be heated and it will be made predetermined membrane formation temperature. Turn on the output of a vacuum evaporationo power supply in the place where temperature was stabilized at and the pressure in a vacuum evaporationo tub fell in 10⁻⁹ or less Torrs, an electron beam is made bombardment [a tablet], and vacuum evaporationo is started. After a vacuum evaporationo start, while introducing high grade dryness oxygen from the exterior in the place where the thickness of YSZ became 3nm in general and adjusting a pressure to 2x10⁻⁶Torr, the filament current is increased and membrane formation is continued. Thickness determines membrane formation time and membrane formation speed by the filament current.

[0036] The membrane formation conditions of typical epitaxial YSZ:Ta are as follows.

YSZ membrane formation conditions Membrane formation pressure 1x10⁻⁸Torr (up to 3nm of thickness)

2x10⁻⁶Torr (from 3nm of thickness to O₂ introduction)

Membrane formation temperature 800 degrees C (substrate temperature)

Target Y₂O₃:ZrO₂:Ta₂O₅=9:81:8 Injection power 200W Filament current 20mA (first stage) 50mA (from 3nm of thickness)

Electron beam acceleration voltage 8kV forms membranes as mentioned above, the output of a vacuum evaporationo power supply is cut in the place where thickness became a desired value, and membrane formation is finished. Then, a substrate is annealed to a vacuum evaporationo tub with substrate *****, and after substrate temperature becomes sufficiently low, a substrate is taken out from a vacuum evaporationo tub.

[0037] Thus, the deposited concentration of the stabilizing agent of a YSZ:Ta film and a hole disappearance agent was this concentration (=11%) within the limits of experiment precision. Moreover, the membranous crystal structure was a single crystal epitaxial film which has fluorite structure (cubic) (the term of the effect mentioned later for details explains). Since this manufacture method is based on the extremely common cheap membrane formation means of electron-beam-evaporation equipment, it has the advantage that epitaxial YSZ membrane formation of a large area can be performed in a low price, compared with other forming-membranes methods mentioned later. Moreover, the structure of the form (example 2) of operation of the 2nd of a composite-construction object is also realizable using the above-mentioned manufacture method (however, conditions differ a little).

[0038] (4) Form of implementation of the 2nd of the manufacture method of a composite-construction object <Example 4> The manufacture method of realizing the composite construction indicated to drawing 2 here by the ion beam sputtering method is explained. First, the surface contamination and surface natural oxidation object of the Si substrate 1 are removed by RCA washing and rare fluoric acid

washing like the aforementioned example 3.

[0039] Stabilized-zirconia film 2' (following CSZ:W) which it continues ['], stabilizes ['] with a calcium oxide CaO on the Si substrate 1, and made the oxygen ion hole disappearance-ize by the oxidization tag stainless steel WO₃ is formed in the Si substrate 1 by the ion beam sputtering method. The target of sputtering mixes CaO powder, ZrO₂ powder, and WO₃ powder to x:(1-x-y):y by the mole ratio, and operates them orthopedically in the shape of a disk with a hotpress. They are x = about 11% and y = about 11% here.

[0040] If the procedure of membrane formation is explained, first, a target will be installed in a target electrode holder, the Si substrate 1 immediately after the aforementioned washing will be installed in the substrate electrode holder in a vacuum evaporatio tub, and the inside of a vacuum evaporatio tub will be exhausted. This electrode holder has the capacity to heat a substrate to the temperature from ordinary temperature to 600 degrees C, and has opposed on both sides of about 60cm distance from the target. Exhaust air of vacuum evaporatio equipment is powerful, and an internal pressure can be decompressed to 10⁻⁹ or less Torrs. If the pressure of a vacuum evaporatio tub reaches 10⁻⁶Torr, substrate temperature will be heated and it will be made predetermined membrane formation temperature. Turn ON the output of the power supply of the ion source in the place where temperature was stabilized at and the pressure in a vacuum evaporatio tub fell in 10⁻⁹ or less Torrs, an ion beam is made bombardment [a tablet], and vacuum evaporatio is started. Although the high vacuum of a 10⁻⁸Torr base is maintained at least and membranes are formed until the thickness of CSZ is set to 3nm, the high grade oxygen containing ten-mol % of ozone is turned to a substrate, and is made to inject from the exterior after a vacuum evaporatio start in the place exceeding 3nm. Henceforth, a pressure is adjusted to 5x10⁻⁶Torr. And ion beam current is increased and membrane formation is continued. Thickness adjusts membrane formation time and membrane formation speed by ion beam current or ion beam acceleration voltage.

[0041] The optimal membrane formation conditions in the equipment which this invention person used are as follows.

CSZ:W membrane formation conditions Membrane formation pressure 1x10⁻⁷ or less (up to 3nm of thickness) Torrs

5x10⁻⁶Torr [O₂+O₃ (ten-mol%) introduction from 3nm of thickness]

Membrane formation temperature 450 degrees C (substrate temperature)

Target CaO:ZrO₂:WO₃= 11:80:9 Ion kind Xe Ion source voltage 1500V Ion current 9mA (up to 3nm of thickness)

14mA (from 3nm of thickness)

Membranes are formed as mentioned above, the output of a vacuum evaporatio power supply is cut in the place where thickness became a desired value, introduction of O₂+O₃ is intercepted, and a substrate is annealed. After substrate temperature becomes sufficiently low, a substrate is taken out from a vacuum evaporatio tub.

[0042] Thus, the deposited concentration of the stabilizing agent of a CSZ:W film and a hole disappearance agent was this concentration (=15%) within the limits of experiment precision. Moreover, the membranous crystal structure was a single crystal epitaxial film which has fluorite structure (cubic) (the term of the effect mentioned later for details explains). The manufacture method of this example 4 can be formed at the low temperature of 450 degrees C as compared with the manufacture method of the aforementioned example 3, or the below-mentioned example. This is the advantage which is not in other very effective manufacture methods, when another material which cannot bear high temperature is formed in Si base. In addition, although detailed explanation is not given, the structure of the composite-construction object shown in the gestalt (example 1) of the 1st operation is also realizable using this manufacture method (however, conditions differ a little).

[0043] (5) Gestalt of implementation of the 3rd of the manufacture method of a composite-construction object <Example 5> The example of the manufacture method of realizing the composite construction indicated to drawing 1 below by the laser ablation method is explained. First, the surface contamination and surface natural oxidation object of the Si substrate 1 are removed by RCA washing and rare fluoric

acid washing like the manufacture method of the aforementioned example 1.

[0044] The stabilized-zirconia film 2 (following SSZ:Nb) which you continued [film], made it stabilize by samarium-oxide Sm_2O_3 (Samarium) on the Si substrate 1, and made the oxygen ion hole disappearance-ize by the oxidation niobium Nb_2O_5 is formed in the Si substrate 1 by the laser ablation method. a target mixes 2OSm_3 powder, ZrO_2 powder, and 2ONb_5 powder (it is -- also rubbing -- 99.999% or more of purity) to $x:(1-x-y):y$ by the mole ratio, and operates them orthopedically with a hotpress in the shape of a disk (10mm in the diameter of 10mm, thickness) They are $x = \text{about } 18\%$ and $y = \text{about } 18\%$ here.

[0045] If the procedure of membrane formation is explained, first, a target will be installed in the target electrode holder in a membrane formation equipment vacuum tub, the Si substrate 1 immediately after the aforementioned washing will be installed in the substrate electrode holder in a vacuum evaporationo tub, and the inside of a vacuum evaporationo tub will be exhausted. This electrode holder has the capacity to heat a substrate to the temperature from ordinary temperature to 600 degrees C, and has opposed on both sides of about 5cm distance from the target. Exhaust air of vacuum evaporationo equipment is powerful, and an internal pressure can lower back pressure to 10~9 or less Torrs. If the pressure of a vacuum evaporationo tub reaches 10~6Torr, substrate temperature will be heated and it will be made predetermined membrane formation temperature. Turn on the output of a laser light source in the place where temperature was stabilized at and the pressure in a vacuum evaporationo tub fell in 10~8 or less Torrs, a high-density laser beam is made bombardment [a tablet], and vacuum evaporationo is started. The laser light source of this example is a KrF (wavelength [of 248nm], 20ns of pulse width) excimer laser. Repeat frequency was 10Hz and the energy density was 1.3 J/m³. The high vacuum of a 10~8Torr base is maintained at least, and membranes are formed after a vacuum evaporationo start until the thickness of SSZ is set to 3nm. And high grade oxygen is introduced from the exterior in the place exceeding 3nm, and a pressure is set to 5×10^{-5} Torr. A standard membrane formation speed was 0.025nm per one pulse. Moreover, thickness is adjusted in membrane formation time (equivalent to a pulse number).

[0046] The optimal membrane formation conditions in the equipment which this invention person used are as follows.

SSZ:Nb membrane formation conditions Membrane formation pressure 1×10^{-7} or less (up to 3nm of thickness) Torrs

5×10^{-4} Torr (from 3nm of thickness to O₂ introduction)

Membrane formation temperature 775 degrees C (substrate temperature)

Target $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2:\text{Nb}_2\text{O}_5=18:64:18$ A target / substrate distance 5cm Laser light source KrF excimer laser (energy 130mJ)

Excitation pulse Membranes are formed as mentioned above the width of face for 20ns, and the repeat frequency of 10Hz, dispatch of a laser light source is stopped in the place where thickness became a desired value, introduction of O₂ is stopped, and a substrate is annealed. After substrate temperature becomes sufficiently low, a substrate is taken out from a vacuum evaporationo tub.

[0047] Thus, both the deposited concentration of the stabilizing agent of a SSZ:Nb film and a hole disappearance agent was these concentration (=18%) within the limits of experiment precision. The membranous crystal structure was a single crystal epitaxial film which has fluorite structure (cubic). Even if composition of the metallic element of the stabilized-zirconia film which formed membranes by this manufacture method has change of vacuum evaporationo conditions, it has the feature of becoming almost equal to composition of a target. This means that composition of a stabilized-zirconia film is not dependent on membrane formation equipment, and becomes settled uniquely in composition of a target. In case such a feature is carried out based on the optimum conditions acquired by experiment membrane formation and starts large-sized production membrane formation equipment, the effect that the time which optimization takes can be shortened has it, and it is useful. In addition, although detailed explanation is not given, the structure of the composite-construction object shown in the form (example 2) of the 2nd operation is also realizable using this manufacture method (however, conditions differ a little).

[0048] (6) Form of implementation of the 4th of the manufacture method of a composite-construction object <Example 6> The example of the manufacture method of realizing the composite construction indicated to drawing 1 below by the chemical-vapor-deposition method (CVD) is explained. First, the surface contamination and surface natural oxidation object of the Si substrate 1 are removed by RCA washing and rare fluoric acid washing like the manufacture method of the aforementioned example 3.

[0049] The stabilized-zirconia film 2 (following YSZ:Ta) which you continued [film], made it stabilize by samarium-oxide Y₂O₃ (yttria) on the Si substrate 1, and extinguished the oxygen ion hole by tantalum oxide Ta₂O₅ is formed in the Si substrate 1 by reduced pressure CVD. a raw material -- yttrium TORIDI pivaloyl methane: -- it is Y(DPM) 3, zirconium tetrapod day pivaloyl methane:Zr (DPM)₄, tantalum PENTA ethoxide:Ta (OC₂H₅)₅, and O₂ Here, DPM means C₁₁H₁₉O₂.

[0050] Whenever the equipment to be used is shown in drawing 3 , it comes, and it is a traditional cold-wall type low pressure CVD system. Since the structure and operation information of equipment are complicated compared with the physical vacuum evaporatio equipment shown in the aforementioned examples 3-5, this equipment is explained in detail using drawing 3 . In drawing 3 , 10 is a reactor. The reactor 10 is equipped with the susceptor 12 which supports the single crystal Si substrate 11 mechanically, and is held to predetermined temperature, the shower head 13 which the steam which was made to mix a steam and was mixed is turned [shower head] to a susceptor 12, and makes it inject uniformly, and the exhaust port 14 of the generation gas produced at the deposition reaction, or a superfluous raw material steam. 15, 16, and 17 are the evaporation containers of Y(DPM)₃ raw material, Zr(DPM)₄ raw material, and Ta(OC₂H₅)₅ raw material, respectively, and have the temperature control function. Carrier gas by which control of flow was carried out to the evaporation containers 15, 16, and 17: Ar is introduced, and the evaporated raw material steam is conveyed by this Ar gas, and is led to the aforementioned shower head 13.

[0051] As shown in drawing, O₂ by which control of flow was carried out is connected to the shower head 13. The duct which connects the shower head 13 to the evaporation containers 15, 16, and 17 is kept warm by temperature higher about 10 degrees C than the temperature of each raw material evaporation container. Moreover, 18-21 are the supply bulbs of each raw material steam. Generation gas and the superfluous raw material steam of a reactor are discharged out of a vessel by evacuation equipment 23 via the exhaust air main valve 22. Moreover, 24 is a pressure controller for keeping the pressure in a reactor constant during membrane formation.

[0052] The procedure of membrane formation is as follows. Si single crystal substrate 1 which finished the above-mentioned washing is put on a susceptor 12, all the raw material steamy supply bulbs 18-21 are closed, the exhaust air main valve 22 is opened, and the inside of a reactor 10 is once made into a vacuum. While setting the temperature of a susceptor 12 as predetermined substrate temperature, the pressure of a reactor 10 is decompressed to 10~6Torr. While continuing and operating a pressure controller 24, open the supply bulbs 18-21, each raw material is made to inject from the shower head, and membrane formation is started.

[0053] The typical membrane formation conditions in this example are shown below.

YSZ:Ta membrane formation conditions Membrane formation pressure 2Torr Membrane formation temperature 650 degrees C (substrate temperature)

A raw material, raw material temperature, a flow rate Y(DPM) 3 140 degrees C 15sccm Zr₄ (DPM) 165 degrees C 17sccm Ta (OC₂H₅)₅ 130 degrees C 20sccm O₂ 200sccm(s) Distance between the shower head and a substrate Membranes are formed as mentioned above 3cm, the raw material steamy supply bulbs 18-21 are closed in the place where thickness became a desired value, a pressure controller 24 is stopped, and a substrate 11 is annealed, carrying out evacuation of the reactor 10. After substrate temperature becomes sufficiently low, a substrate 11 is taken out from a reactor 10.

[0054] Composition of the YSZ:Ta film with which important one was generated by membrane formation, i.e., the concentration of stabilizing-agent Y₂O₃ and the hole disappearance agent Ta₂O₅, is almost equal, and I hear that the temperature and the flow rate of Y(DPM)₃ raw material and Ta (OC₂H₅)₅ raw material are controlled, and it is so that it may enter between predetermined value % of five mols -, and 25-mol%. On the above-mentioned conditions, it is confirmed that the concentration of

a stabilizing agent and a hole disappearance agent is about 11%.

[0055] Compared with what formed membranes by the aforementioned physical vapor deposition, the geometric level difference section in a substrate front face of covering nature is [the stabilized-zirconia film which formed membranes by this manufacture method] also very good. For example, if an aspect ratio (ratio of base length and wall length) forms membranes to the perpendicular slot structure substrate of 1:2, 0.9 or more good coverages (ratio of the thinnest thickness value inside a slot and the thickness value on the front face of a substrate) will be obtained. Such a feature is very advantageous when forming a stabilized zirconia uniformly to an irregular single crystal Si substrate. In addition, although detailed explanation is not given, the structure of the composite-construction object shown in the form (example 2) of the 2nd operation is also realizable using this manufacture method (however, conditions differ a little).

[0056] Next, drawing 4 is the manufacture method of the above-mentioned examples 3-6, and is the chart showing the property of the composite-construction object produced to Si (100) substrate. All the thickness of a stabilized-zirconia film is the same. In drawing 4, ** shows the crystallinity of a stabilized-zirconia film and ** shows degree of ion drift: ΔV [V] extracted from the RF C-V property (HIRUTERISHISU) of MIS capacity. In addition, the measuring method of a C-V property is explained in the term of the conventional technology of point **. Moreover, the property of the composite-construction object based on the conventional technology explained using drawing 5 was also collectively shown for comparison.

[0057] As shown in drawing 4, all examples are cubic system and the crystal system of the stabilized zirconia of the composite-construction object concerning this invention is carrying out c axis orientation completely. And a lattice constant is almost equal to it of the stabilized zirconia of the conventional example. Moreover, each crystal relation with a single crystal Si (100) substrate is Si(001) || XSZ:Y (001) and Si[110] || XSZ:Y [110]. However, || means parallel. Moreover, XSZ:Y expresses the arbitrary stabilized-zirconia films by the manufacture method of examples 3-6.

[0058] From the above crystallography-fact, all the stabilized-zirconia films formed by the manufacture method of examples 3-6 are growing epitaxially to the single crystal Si substrate, and it turns out that it is the film which is not inferiority in any way compared with the stabilized-zirconia film with which the conventional technology depends membranous crystal quality.

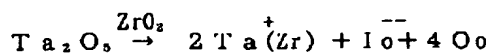
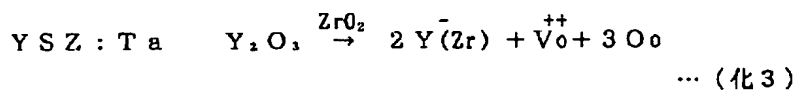
[0059] Next, in the conventional example, when ΔV of the MIS capacity which is the standard of an ion drift was observed, as it is greatly large and was already described as $\Delta V > 5V$, it had become a serious obstacle on device application. On the other hand, all of 2 or more figures of each example of drawing 4 are suppressed with $\Delta V < 0.05V$. The concentration of the movable oxygen ion estimated from this ΔV serves as $N_m = 2.9 \times 10^{10} / \text{cm}^2$, and decreasing to two $10^{10} / \text{cm}^2$ permitted as concentration of the movable ions (sodium etc.) of the gate oxide film of an MOS IC is understood.

[0060] In this way, in the composite-construction object of an example 1 and an example 2, and the manufacture method of an example 3 - an example 6, the ion drift problem caused by the oxygen ion hole which was the trouble of the conventional technology is solvable, maintaining the crystallinity of a stabilized-zirconia film with high quality.

[0061] Next, it explains by what mechanism this invention solved the ion drift problem. An ion drift is caused when the oxygen ion hole of a stabilized zirconia moves by electric field. the oxygen ion hole was made because it was replaced by the metal ion which is trivalent [by which tetravalent Zr ion of a zirconia is contained in a stabilizing agent / divalent or trivalent] and it had to satisfy electrical neutrality conditions at this time, as the term of explanation of the conventional technology described. However, electrical neutrality conditions can be satisfied to this invention, without producing an oxygen ion hole, since the oxygen ion hole disappearance agent which contains the metal ion of pentavalence or 6 ** simultaneously with addition of a stabilizing agent is added. For example, in the example (the manufacture method of the structure of an example 1, and an example 3) of YSZ:Ta, when the situation of addition is expressed with a chemical formula, it comes to be shown in the following (** 3) formula.

[0062]

[Formula 3]

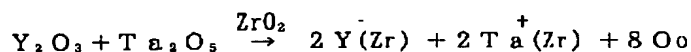


[0063] (** 3) if a lower formula adds one mol of Ta 2O5 in a formula -- the superfluous oxygen ion Io between one-mol grids -- although it means that -- is formed, since this oxygen ion between grids and hole Vo++ of Y2O3 offset each other and suit by equivalent addition, as the whole, it comes to be shown in the following (** 4) formula, and a hole is extinguished

[0064]

[Formula 4]

Y S Z : T a

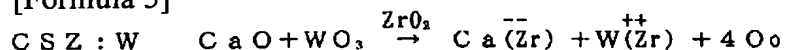


... (化4)

[0065] Similarly it becomes as [show / on the whole / in CSZ:W / in the following (** 5) formula], and an oxygen ion hole is not produced.

[0066]

[Formula 5]



... (化5)

[0067] Thus, in this invention, since the oxygen ion hole as a movable charge carrier does not exist in a stabilized-zirconia film, even if electric field are impressed to a composite-construction object, an ion drift does not happen, but, therefore, this problem can be solved.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

PRIOR ART

[Description of the Prior Art] Zirconia: Since the melting point has the insulation which was equipped with 2700 degrees C and the strong corrosion resistance [as opposed to / it is high and / being mechanically tough not only but chemicals], and was excellent, and the high dielectric constant, as for ZrO_2 , it is applied in various industrial fields. Although it is known by the pure zirconia from three kinds of polymorphisms, i.e., an elevated temperature, that there are a cubic, a tetragonal phase, and monoclinic system, since a phase transition is carried out to the low crystal system of symmetric property by the fall of temperature, a cubic useful single crystal is not obtained in ordinary temperature on application. However, if divalent and a trivalent metallic oxide are made to dissolve to this, a crystal is stabilized and the cubic region which is a parent phase can be lowered to near a room temperature. The zirconia of such cubic system is made to name a "stabilized zirconia" generically below.

[0003] Yttria-stabilized-zirconia: YSZ (Yttria-Stabilized Zirconia) stabilized by yttria: Y_2O_3 as a stabilized zirconia, and Samaria: The Samaria stabilized zirconia (SSZ) stabilized by Sm_2O_3 or the calcium stabilized zirconia (CSZ) stabilized with the calcium oxide is reported.

[0004] Moreover, making it grow epitaxially to up to an c-Si substrate by the internal and external researcher in recent years was studied from lattice constant $a_0=0.51-0.52nm$ of a stabilized zirconia being close to lattice constant $a_0=0.54nm$ of single-crystal-silicon (cubic): c-Si, and it has already succeeded with membrane formation meanses, such as an electron-beam-evaporation method, the ion beam sputtering method, and the laser ablation method. If an example is given, the purport that it succeeded in generating the YSZ epitaxial film which carried out c axis orientation to Si (100) substrate by the electron-beam-evaporation method is reported to ""Japanese Journal of Applied Physics, such as Fukumoto, "27, 1988, and L1404."

[0005] Generally, since it is easy to carry out counter diffusion and is easy to generate amorphous SiO_2 on a front face comparatively easily [in an oxidizing atmosphere], it is not easy Si other materials, solid phase reaction, or to carry out hetero-epitaxial growth. Therefore, the research result in which a stabilized zirconia can be grown epitaxially on Si was very useful to exploitation of new Si semiconductor technology.

[0006] moreover, a stabilized zirconia and other groups of a certain -- it is the fact which should be especially mentioned in a crystallography-relation with a crystal that one half of the length ($-0.36nm$) or a axial lengths of $\langle 110 \rangle$ axial lengths of a stabilized zirconia are almost equal to a of the following cubics or tetragonal crystallines, and b axial length here -- a group -- a crystalline -- ** platinum [:P] t ($a_0=0.39nm$) and iridium: -- metals, such as Ir ($a_0=0.38nm$), -- ** Lead titanate :P b TiO_3 ($a_0=0.39nm$) and titanium lead zirconate :P Tetragonal perovskite ferroelectrics, such as b ($Zr_xTi_{1-x}O_3$) (abbreviated names PZT and a 0 = about $0.39nm$), ** Yttrium-oxide barium copper : they are semiconductors, such as dielectrics (usual state), such as tetragonal high-temperature superconductors, such as $YBa_3Cu_3O_{7-x}$ (abbreviated name YBCO), ** $SrTiO_3$, and BaF_2 , ** Si, and germanium, etc.

[0007] The above-mentioned fact has suggested possibility that such various material can be grown epitaxially, on a stabilized-zirconia single crystal substrate. On the single crystal (100) YSZ substrate, $YBa_3Cu_3O_{7-x}$ (for example, G.A.Samara, Journal of Applied Physics, 68, 1990, 4214.) of c axis

orientation and the epitaxial film of Si (for example, H.M.Masasevit et al., Journal of the Electrochemical Society, 130, 1983, 1752.) are actually obtained. Moreover, the artifice of this application has succeeded in obtaining $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ film which grew epitaxially on the single crystal YSZ (100) substrate or the single crystal SSZ (100) substrate, and Pt film (both c axis orientation) in the recent experiment.

[0008] Moreover, that various films like the aforementioned $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ can be grown epitaxially to a single crystal stabilized-zirconia substrate means that the film of $\text{Pb}(\text{Zr}_{1-x}\text{Ti}_x)\text{O}_3$ can be grown epitaxially also on a single crystal stabilized-zirconia film. In this way, it became possible to carry out epitaxial formation of the various single crystal thin film materials on a single crystal Si substrate through an oxide epitaxial film called a stabilized zirconia.

[0009] The field of the functional integrated circuit explained below is observing this new technology most now. In recent years, the attempt highly motivated which is going to carry high-performance material, such as a ferroelectric thin film, a high-temperature superconductor thin film, and a semiconductor thin film, in Si semiconductor integrated circuit substrate has come to be performed actively. This has the intention of realization of the functional high integrated circuit having high-speed data processing of the special function which cannot be attained, and Si integrated circuit of added value in old circuitry, such as a polarization reversal property, pyroelectricity, piezoelectric, superconductivity nature, and light and an elevated-temperature semiconductor property.

[0010] A functional thin film shows the above interesting physical properties, when it becomes a crystalline in many cases. Therefore, in the functional integrated circuit, in order are the most efficient and to use the performance for high sensitivity most, technology which generates the film made to single-crystal-size is desired strongly. Moreover, in a ferroelectric, since the polarization reversal property, pyroelectricity, and piezoelectric show a crystal anisotropy strongly, the device which carries out orientation is also required for the specific direction in which a property appears. Generally, it is difficult to generate a single crystal film to an amorphous base or a polycrystal base. In order to solve this problem, the base of the crystal structure (or lattice constant) of the single crystal film which is going to grow, and the similar crystal structure is used, and the method of carrying out hetero-epitaxial growth on this is learned. In order to apply this method by the functional integrated circuit, a part of Si substrate which is the only single crystal object is exposed, and a functional device is built by making this into a base.

[0011] Although the structure of a functional device is various, there are many applications and vital structures are the things of the structure which formed a functional thin film and other films in Si base (information-separator structure) in which the insulator layer (I) was formed practically. For example, the MFIS type replaced with the laminating thin film object which contains much more ferroelectric film (F= functionality thin film) at least on the "I" section of a (Metal M)-(insulator layer I)-semiconductor (S) transistor or MFMIS type non-volatile memory, a pyroelectric sensor, a piezo-electric sensor, etc. are the good example. Moreover, the (high-temperature superconductor F) wiring integrated circuit which aimed at the low power and the high-speed operation is another example. High-temperature superconductor wiring is arranged on an insulating body membrane / Si substrate (information-separator structure) except for the contact section here. In addition, the so-called SOI type MOS device which carried out single crystal semiconductor film (F=S) formation through the insulating body membrane on the single crystal Si substrate will also be added to an example. This device is very important when realizing the integrated circuit of high speed, quantity accumulation, and quantity radiation resistance, and the structure is MOF(=S) information separator. Thus, information-separator composite-construction object is one of the basic structures for building a functional thin film and a functional device on Si integrated-circuit substrate.

[0012] In order to build the functional device which contains the functional thin film of a single crystal in this information-separator structure base, it is necessary to transmit the crystallinity of Si substrate by the hetero epitaxy to the functional thin film formed in the upper part. For that, I layers at least need to be the insulator layers grown epitaxially. Since the aforementioned stabilized-zirconia film (even inside YSZ film) is what fills the above functions, it attracts attention.

[0013] As mentioned above, since the stabilized zirconia / c-Si composite-construction object is equipped with the requirements as a base for realizing a functional integrated circuit etc., it is very useful. However, in order to actually use this, you have to solve the "ion drift" problem explained in detail below.

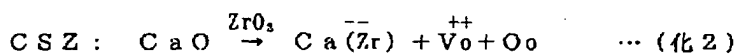
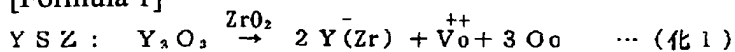
[0014] Drawing 5 is the property view showing the result which measured the C-V property of the MIS capacity which consists of aluminum electrode layer / a single crystal stabilized-zirconia film / c-Si about various trace speeds SR (=1-0.001 v/second). The property of drawing 5 is the result of maintaining voltage for 30 minutes again, reversing a sweep direction after that, and carrying out a pressure up towards 5V, when it carried out in the pressure-lowering direction at the step of 0.1V and -5V were reached, after maintaining the sweep of gate bias voltage for 30 minutes to 5V. In addition, a test frequency is a 1MHz sine wave.

[0015] It turns out that the hysteresis of the circumference of a clock has arisen in the property of the pressure-lowering direction, and the property of the direction of a pressure up in the result of drawing 5. It is shown that the ion which can move by electric field into a single crystal stabilized-zirconia film exists, and this is carrying out the drift of this hysteresis. In addition, an SR>1 v/second C-V property (illustration ellipsis) does not change with SR=1 v/second it. Moreover, since the hysteresis has disappeared less than [an SR=0.005 v/second], it is understood that the response of a movable ion is distributed over the range for several second - number 100 seconds. Hereafter, the amount degree [of ion drift]:deltaV [V] Becoming is defined as a standard which measures the grade of the ion drift of a composite-construction object. deltaV is the maximum width of the hysteresis observed in a C-V property like drawing 5 which SR was changed and was acquired.

[0016] According to the latest zirconia research, it is known that such an ion drift will happen when the oxygen ion hole produced inevitably is induced external electric field by introduction of a stabilizing agent and moves into a zirconia crystal by it. If this is explained in detail to a slight degree, in order that metal ion A²⁺ divalent [of a stabilizing agent] or trivalent and A³⁺ may replace by the tetravalent Zr⁴⁺ ion of ZrO₂ crystal, may go into a cation grid position and may maintain electrical neutrality, by stabilized-zirconia:ASZ (A is the metallic element of a stabilizing agent), oxygen ion hole:V_O will be formed according to the valence of ion replaced by the addition. When the generation reaction of such a lattice defect is expressed about YSZ and CSZ, it comes to be shown in the following (** 1) formula.

[0017]

[Formula 1]



[0018] however, calcium which replaced Y replaced by Y(Zr):Zr by display calcium(Zr):Zr -- the display "+":positive number of effective charge -- as the Ming kana from the "-":negative number of effective charge above-mentioned (** 1) formula If a trivalent metal ion like Y replaces two tetravalent Zr ion, one oxygen ion hole will be generated, and if a divalent metal ion like calcium replaces one Zr ion, one oxygen ion hole will be generated. If electric field are impressed, this oxygen ion hole will be served like a positive movable ion, and will move in the direction of electric field.

[0019] Drawing 6 (a) - (c) is drawing on which the cubic CSZ stabilized-zirconia single crystal was drawn in two-dimensional ** type view. In this, "***" expresses the oxygen ion hole. If right electric-field:E is now impressed toward a top from under space, it sees from an oxygen ion hole and the maximum contiguity oxygen ion of the electric-field lower part can move towards a hole. If it actually moves, as shown in (b), an oxygen ion hole will move to the position of the oxygen ion which existed origin. Toward the hole from which it moved to the new position, the maximum contiguity oxygen ion which exists poor moves again, as shown in (c). Thus, an oxygen ion hole moves in the direction of electric field. When there are electric field, the oxygen ion by which it was electrified moves to electric

field and an opposite direction through a hole, and the hole by which it was electrified drifts toward the direction of electric field relatively. This is an ion drift.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1] The important section cross section showing the gestalt (example 1) of operation of the 1st of the composite-construction object of this invention.

[Drawing 2] The important section cross section showing the gestalt (example 2) of operation of the 2nd of the composite-construction object of this invention.

[Drawing 3] The block diagram of the chemical vapor-growth equipment used with the gestalt (example 6) of implementation of the 4th of the manufacture method of this invention.

[Drawing 4] The chart showing comparison with each example of this invention, and the conventional example.

[Drawing 5] Drawing showing the experimental result explaining the ion drift phenomenon of the stabilized zirconia / single-crystal-silicon composite-construction object by the conventional technology.

[Drawing 6] Drawing for explaining the mechanism of an ion drift.

[Description of Notations]

1 -- Single crystal Si substrate.

2 -- Single crystal stabilized-zirconia thin film containing the oxygen ion disappearance agent which consists of an oxide of the stabilizing agent and pentavalent metal which consist of an oxide of trivalent metal

2' -- Single crystal stabilized-zirconia thin film containing the oxygen ion disappearance agent which consists of an oxide of a stabilizing agent and 6 ***** which consists of an oxide of divalent metal

10 -- Reactor 11 -- Single crystal Si substrate

12 -- Susceptor 13 -- Shower head

14 -- Exhaust port 15, 16, 17 -- Raw material evaporation container

18-21 -- Supply bulb 22 -- Exhaust air main valve

23 -- Evacuation equipment 24 -- Pressure controller

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

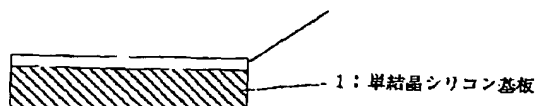
1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]

(図 1)

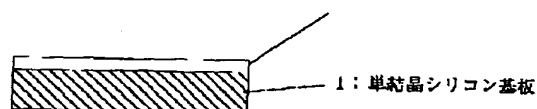
2 : 安定化剤 (3 価金属酸化物) と
空孔消滅剤 (5 価金属酸化物) を含
有する安定化ジルコニア薄膜



[Drawing 2]

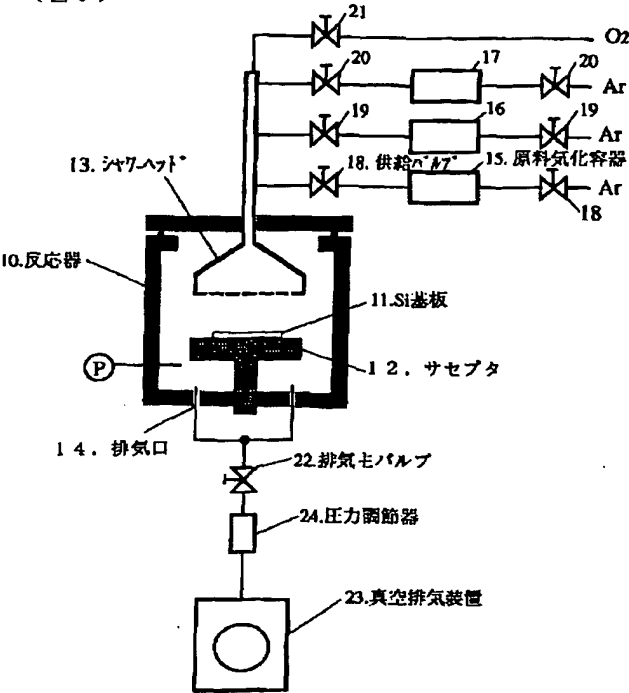
(図 2)

2' : 安定化剤 (2 価金属酸化物)
と空孔消滅剤 (6 価金属酸化物) を
含有する安定化ジルコニア薄膜



[Drawing 3]

(図 3)

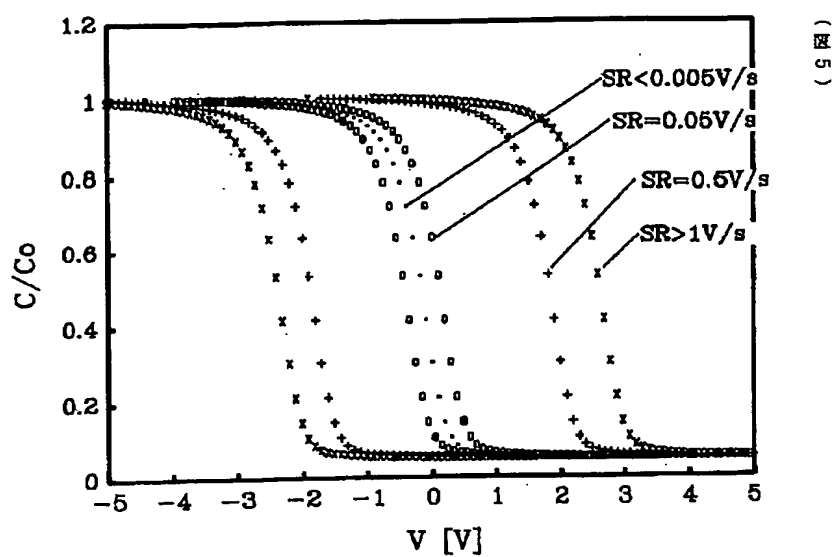


[Drawing 4]

本発明の各実施例					
構造	実施例 1	実施例 2	実施例 1	実施例 1	従来例
製造方法	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	
基板	Si(100)	Si(100)	Si(100)	Si(100)	Si(100)
薄膜	YSZ: Ta	CSZ: W	SSZ: Nb	YSZ: Ta	YSZ
①					
薄膜結晶性	$a_0=0.51\text{ nm}$	$a_0=0.52\text{ nm}$	$a_0=0.51\text{ nm}$	$a_0=0.51\text{ nm}$	$a_0=0.52\text{ nm}$
	Si(001)//YSZ(001)	Si(001)//CSZ(001)	Si(001)//SSZ(001)	Si(001)//YSZ(001)	Si(001)//YSZ(001)
	Si[110]/YSZ[110]	Si[110]/CSZ[110]	Si[110]/SSZ[110]	Si[110]/YSZ[110]	Si[110]/YSZ[110]
	単結晶 (立方晶)	単結晶 (立方晶)	単結晶 (立方晶)	単結晶 (立方晶)	単結晶 (立方晶)
②					
イオンド リフト度	0.01V以下	0.01V以下	0.01V以下	0.01V以下	~5V

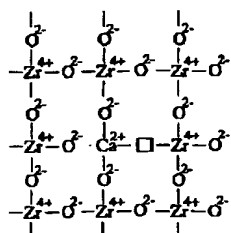
(図 4)

[Drawing 5]

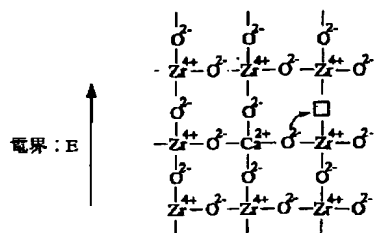


[Drawing 6]

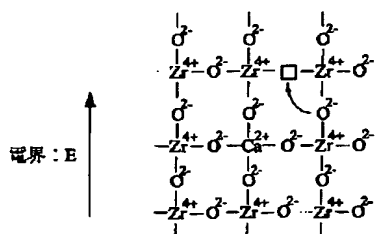
(図 6)



(a)



(b)



(c)

[Translation done.]